

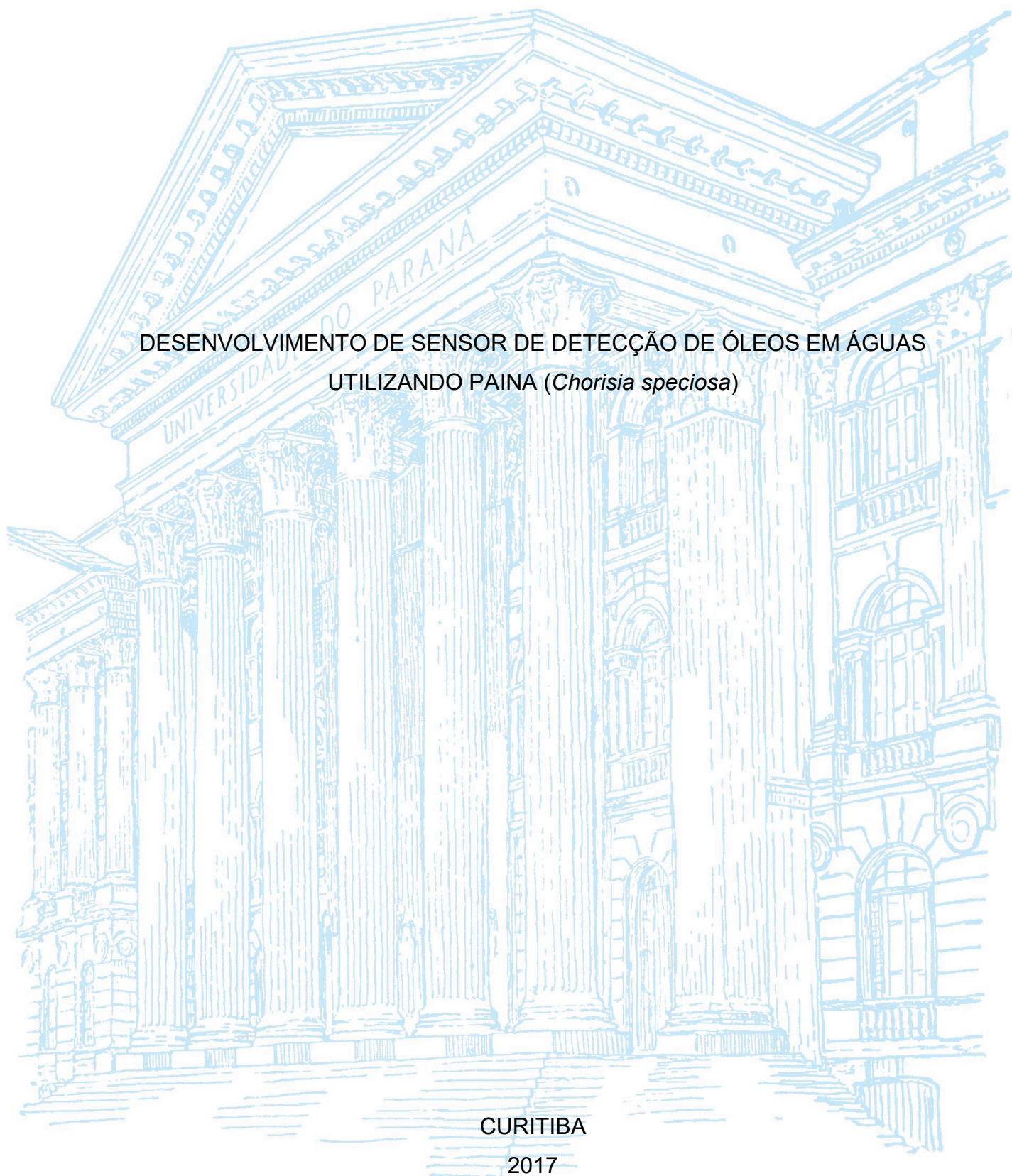
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ROBERTA PAYE BARA

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE DETECÇÃO DE ÓLEOS EM ÁGUAS
UTILIZANDO PAINA (*Chorisia speciosa*)

CURITIBA

2017



ROBERTA PAYE BARA

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE DETECÇÃO DE ÓLEOS EM ÁGUAS
UTILIZANDO PAINA (*Chorisia speciosa*)

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção de grau de doutor em Engenharia.

Orientadora: Profª Dra. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Parente Ribeiro

CURITIBA

2017

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B223d Bara, Roberta Paye
Desenvolvimento de sensor de detecção de óleos em águas utilizando paina
(*Chorisia speciosa*) / Roberta Paye Bara. – Curitiba, 2017.
102 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.

Orientadora: Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun.
Coorientador: Eduardo Parente Ribeiro.

1. Sensor. 2. Ecossistemas aquáticos. 3. Variação de capacitância
impedância. 4. Águas oleosas. 5. Petróleo. 6. *Chorisia speciosa*. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Flores-Sahagun, Thais Helena
Sydenstricker. III. Ribeiro, Eduardo Parente. IV. Título.

CDD: 621.8

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA
Código CAPES: 40001016040P5


TERMO DE APROVAÇÃO

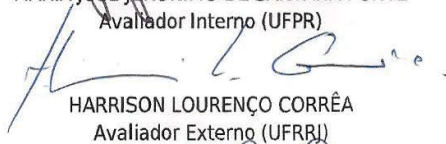
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **ROBERTA PAYE BARA**, intitulada: "**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE DETECÇÃO DE ÓLEOS EM ÁGUAS UTILIZANDO PAINA (CHORISIA SPECIOSA)**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

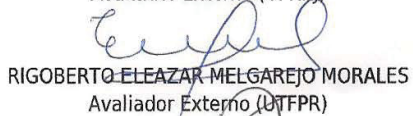
Curitiba, 21 de Fevereiro de 2017.


EDUARDO PARENTE RIBEIRO

Presidente da Banca Examinadora Avaliador Externo (UFPR)


MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE
Avaliador Interno (UFPR)


HARRISON LOURENÇO CORRÊA
Avaliador Externo (UFRRJ)


RIGOBERTO ELEAZAR MELGAREJO MORALES
Avaliador Externo (UTFPR)


SERGIO FRANCISCO PICHORIM
Avaliador Externo (UTFPR)

Dedico este trabalho à minha filha Leticia Paye Bara Siroma, ao meu marido Mauricio Siroma, à minha irmã Renata Margarita Antoni e a Dengosa (in Memoriam). Foram fundamentais para que eu pudesse superar os obstáculos pessoais e concluir este trabalho.

E por fim, dedico a memória de todos aqueles que faleceram trabalhando na indústria petrolífera, bem como aos que sofrem com os resultados dos derramamentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por tudo, tudo que aconteceu para que eu pudesse chegar até aqui.

À minha orientadora Professora Dra. Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun, pelos aconselhamentos, pela orientação, por sua generosidade e amizade. Por ter acreditado no meu potencial como pesquisadora anos atrás, ainda na graduação.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Eduardo Parente Ribeiro, pela orientação, acompanhamento e amizade.

Ao meu marido Mauricio Siroma, por todo apoio, carinho, incentivo, por tolerar minhas ausências, me acompanhar nas minhas jornadas acadêmicas e por contribuir com esta pesquisa durante sua iniciação científica.

À minha irmã Renata Margarita Antoni, por todo apoio, companheirismo e auxílio para que eu pudesse realizar esta pesquisa.

À minha mãe Franci Margarita Paye, pelo amor e os ensinamentos que foram fundamentais para minha formação pessoal e acadêmica.

Aos meus sogros Sérgio Siroma e Alice Toshiko Siroma por toda ajuda e carinho.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, em especial ao secretário Márcio Brandani Tenório e ao coordenador Prof. Dr. Carlos Alberto Bavastri por todo o apoio recebido.

Ao programa de Recursos Humanos PRH24, em especial a pesquisadora visitante a Dra. Renata Bachmann Guimarães Valt e a Coordenadora do programa Professora Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte, por toda a contribuição, acompanhamento e amizade.

Às minhas cunhadas Fabiana Siroma Callegaro e Melissa Siroma, que mesmo a distância, sempre enviaram boas energias e principalmente me ajudaram nos momentos de dificuldade com problemas de saúde.

Ao professor Sérgio Francisco Pichorim por suas contribuições que enriqueceram esta pesquisa.

Aos professores Dr. Gideon Villar Leandro, Dr. Gilberto Abate, Dra. Cláudia Eliana Marino Zarbin, Dr. José Viriato Coelho Vargas e Dr. Haroldo de Araújo Ponte pela ajuda.

Aos amigos Felipe Jedyn e Elieser dos Santos Hyrie por coletarem água do mar em dois pontos distintos do litoral paranaense, quando eu não podia ir devido à gravidez.

À amiga Daniele dos Santos Born pela ajuda cuidando da minha bebê, pelo apoio e incentivo.

Aos amigos Dr. Lucas Santos, Dra. Elise Sommer Watzko, Daniela Cristiane Ferreira do Nascimento e Ormandi Born pelo apoio e incentivo mesmo com a distância física.

Ao Eduardo Jagher por sua ajuda em transformar um rabisco na imagem digital em um programa específico, para que a placa única fosse confeccionada, por ceder seu tempo e criar um processador para o sensor.

Aos meus ex-alunos Rodrigo Henrique Gonçalves da Silva e Francys Nelson Wasilewski de Siqueira pela ajuda inicial na pesquisa. Luiz Fernando Amorim Batista e Rafael Jörg Bieberbach de Presbiteris pela ajuda com aquisição de água deionizada e água ultra pura.

Às alunas de oceanografia Bruna Hakim de Oliveira e Cássia Train de Oliveira, que coorientei nas pesquisas de Iniciação Científica na área da limpeza de animais petrolizados.

Ao meu ex-aluno e atual aluno de Iniciação Científica Ronei Antonio Bueno Junior pela ajuda nas análises do analisador de óleos WILKS modelo ATR-SP.

Agradecemos o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, bem como à Petrobras.

“O essencial é invisível aos olhos.”

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

A poluição dos ecossistemas aquáticos por óleos pode ocorrer por diversas causas, incluindo o transporte, a exploração de óleo, acidentes em indústrias próximas a rios ou durante o descarte de águas oleosas não tratadas. Para mensurar o teor de óleo em um meio aquático é necessário análises químicas que necessitam de equipamentos, reagentes e/ou deslocamento para laboratórios especializados, o que gera custos e demandam tempo. A existência de uma resposta rápida indicando a presença de óleo em meio aquático, além de facilitar a detecção de um acidente e diminuir o impacto ambiental, ajudaria a direcionar os ensaios químicos, reduzindo os custos de análise. Para aproveitar a alta capacidade hidrofóbica e oleofílica da paina (*Chorisia speciosa*) foi associado o uso desta fibra com o conceito de capacitância elétrica, formando um sensor de resposta rápida. Foram realizados ensaios de sorção, verificando a variação da capacitância para soluções de água destilada, água do mar artificial, água do mar natural com óleo mineral, óleo vegetal ou petróleo. Para caracterizar o sensor foram realizados ensaios para verificar a influência da posição, da agitação e do tempo em relação à variação da capacitância. Para validar os valores aferidos, estes foram comparados com os resultados obtidos no analisador de óleos TOG/TPH Analyzer da Wilks. Foram obtidos resultados de capacitância com faixas bem definidas para cada meio e assim, mostrou-se que a presença do óleo em meio aquático é detectável quando a capacitância se encontra na faixa correspondente à do óleo.

Palavras-chave: Sensor, ecossistemas aquáticos, variação de capacitância impedância, águas oleosas, petróleo e paina (*Chorisia speciosa*).

ABSTRACT

Pollution of aquatic ecosystems by oils can occur due to a variety of reasons, including transportation, oil exploration, accidents in industries near rivers or during the disposal of untreated oily waters. To measure the oil content in an aquatic environment, it is necessary to carry out chemical analyzes that require equipment, reagents, and specialized laboratories, which generates costs and demands time. The existence of a rapid response sensor indicating the presence of oil in the aquatic environment, as well as facilitating the detection of an accident and reducing the environmental impact, would help to direct the chemical tests, reducing the costs of analysis. In order to use the high hydrophobic and oleophilic capacity of silk-floss (*Chorisia speciosa*), the use of this fiber was associated with the concept of electrical capacitance, forming a sensor. Sorption tests were carried out, verifying the capacitance variation for solutions of distilled water, artificial sea water, natural sea water with mineral oil, vegetable oil and petroleum. To characterize the sensor, tests were carried out to verify the influence of the position, the agitation and of the time in relation to the variation of the electrical capacitance. To validate the values obtained, they were compared with the results obtained in the Wilks TOG / TPH oil analyzer. Capacitance results were obtained with well defined bands for each environment, it was shown that the presence of the oil in the aquatic environment is detectable when the capacitance is in the corresponding range of the oil electrical capacitance impedance.

Keywords: Sensor, aquatic ecosystems, capacitance impedance variation, oily waters, petroleum and silk-floss (*Chorisia speciosa*).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Paineira: árvore florida, fruto e paina (<i>Chorisia speciosa</i>).....	30
Figura 2 - Símbolo que representa um capacitor	32
Figura 3 - Ilustração das linhas de campo elétrico em um capacitor de placas paralelas.....	33
Figura 4 - Transição de um capacitor de placas paralelas para coplanares	34
Figura 5 - Ilustração de um capacitor de placas paralelas	34
Figura 6 - Capacitor de placas coplanares.....	35
Figura 7 - Imagens obtidas pelo sensor ótico gerado pelo satélite SAR do vazamento no Golfo do México da plataforma da British Petroleum	38
Figura 8 - Óleos: petróleo, óleo vegetal e óleo mineral lubrificante.....	42
Figura 9 - Rheo-viscosímetro	43
Figura 10 - Viscosidade atual do petróleo utilizado nos ensaios.....	44
Figura 11 - Imagem da fibra da paineira com ampliação de 650x.....	45
Figura 12 - Imagem da paina com petróleo: a unidade representada na figura corresponde a 200 μm	45
Figura 13 - Leitor RLC da Agilent.....	46
Figura 14 - Placas de fenolite e multímetro	46
Figura 15 - Eletrodos coplanares, interdigital com furos	47
Figura 16 - Versão final do sensor de placa única	48
Figura 17 - Analisador de óleos e graxas Wilks TOG/TPH Analyzer modelo ATR-SP	48
Figura 18 - Placas no suporte de isopor com presilhas de silicone.....	51
Figura 19 - Os dois tapetes de paina utilizados sobre a placa de fenolite de lado igual a 15 cm.....	51
Figura 20 - Sensor de placa única: placa de circuito (a) com invólucro de polímero (b) e paina (c).	52
Figura 21 - Agitador magnético Fisatom com solução de petróleo em água deionizada.....	53
Figura 22 - Sensor aplicado verticalmente em solução de óleo vegetal em água deionizada com agitação constante	53
Figura 23 - Posição do sensor em relação a superfície do fluido.....	56
Figura 24 - Ensaio de saturação do sensor de placa única.....	58

Figura 25 - Gráfico com a capacitância média na distância 10 mm	60
Figura 26 - Gráfico com a capacitância média na distância 5mm	60
Figura 27 - Concentração de óleo no interior dos fios de paina	61
Figura 28 - Capacitância e Resistência nas 10 leituras.....	63
Figura 29 - Capacitância média e Resistência média com seus respectivos desvios padrão	63
Figura 30 - Capacitância e resistência nas 10 leituras de óleo vegetal em água destilada	64
Figura 31 - Média e desvio padrão: capacitância e resistência de óleo vegetal em água destilada	65
Figura 32 - Capacitância e resistência de óleo vegetal em água do mar	65
Figura 33 - Média e desvio padrão da capacitância e resistência de óleo vegetal em água do mar	66
Figura 34 - Capacitância e resistência de óleo mineral em água destilada.....	67
Figura 35 - Média e desvio padrão da capacitância e da resistência de óleo mineral em água destilada	67
Figura 36 - Capacitância e resistência de óleo mineral em água do mar	68
Figura 37 - Média e desvio padrão da capacitância e da resistência de óleo mineral em água do mar	68
Figura 38 - Capacitância e resistência de petróleo em água destilada	69
Figura 39 - Média e desvio padrão da capacitância e resistência de petróleo em água destilada	69
Figura 40 - Capacitância e resistência do petróleo em água do mar natural	70
Figura 41 - Média e desvio padrão da capacitância e da resistência do petróleo em água do mar	70
Figura 42 -Capacitância da placa com verniz no ar	72
Figura 43 - Capacitância da placa lixada com aplicação do verniz	73
Figura 44 - Capacitância da com verniz e com paina.....	74
Figura 45 - Capacitância da placa que foi lixada, aplicado verniz e com paina	75
Figura 46 - Capacitância na água destilada com a placa na vertical e superfície da água na altura de 1/3 da altura da placa	76
Figura 47 - Capacitância na água destilada com a placa na vertical submersa 50 % da sua altura	76

Figura 48 - Capacitância na água destilada da placa na vertical totalmente submersa.....	77
Figura 49 - Capacitância na água destilada da placa na horizontal com a paina virada para baixo	77
Figura 50 - Capacitância na água destilada com o sensor na horizontal com a paina para cima.....	78
Figura 51 - Capacitância da placa na vertical submersa em 30% de sua altura em água do mar natural	79
Figura 52 - Capacitância em água do mar natural com a placa na vertical submersa em 50% de sua altura.....	80
Figura 53 - Capacitância em água do mar natural na vertical totalmente submersa.....	81
Figura 54 - Capacitância na água do mar natural, a placa na horizontal com a paina virada para baixo	82
Figura 55 - Capacitância na água do mar natural com a placa na horizontal e a paina para cima.....	82
Figura 56 - Os cabos foram fixados temporariamente afim de evitar deslocamento do sensor	84
Figura 57 - Capacitância das soluções de água/óleo ao longo do tempo	85
Figura 58 - Capacitância de água destilada com óleos ao longo do tempo	86
Figura 59 - Capacitância da solução de água do mar artificial com óleos por 24h	87
Figura 60 - Capacitância da solução de Água destilada com óleos por 24h	88
Figura 61 - Resultado das leituras dos 3 ensaios realizados com água ultrapura e óleo mineral.....	89
Figura 62 - Valores Cp dos 3 ensaios de água ultrapura e óleo vegetal	90
Figura 63 - Valores de Cp dos ensaios de água do mar artificial e óleo mineral.....	91
Figura 64 - Valores da capacitância na água do mar artificial com óleo vegetal.....	92
Figura 65 - Absorbância das amostras comparada aos valores padrão	93

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Capacitância	32
Equação 2 - Capacitância em função da constante dielétrica	32
Equação 3 - Permissividade do material	32
Equação 4 - Diferença de potencial entre as placas de um capacitor de placas paralelas.....	34
Equação 5 - Reatância Capacitiva	36
Equação 6 - Impedância	36
Equação 7 - Impedância complexa	36
Equação 8 - Reatância capacitiva de um capacitor ideal	36
Equação 9 - Equação da Impedância	37
Equação 10 - Viscosidade.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios da capacitância: ensaios preliminares	59
Tabela 3 - Capacitância e resistência de óleo vegetal em água destilada	64
Tabela 4 - Capacitância e resistência de óleo vegetal em água do mar	65
Tabela 5 - Capacitância e resistência de óleo mineral em água destilada	66
Tabela 6 - Capacitância e resistência de óleo mineral em água do mar	67
Tabela 7 - Capacitância e resistência de petróleo em água destilada	68
Tabela 8 - Capacitância e resistência de petróleo em água do mar natural.....	70
Tabela 9 - Resumo dos ensaios de posicionamento: valor médio da capacitância	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	PROBLEMA GERADOR	18
1.2	HIPÓTESES	19
1.3	OBJETIVO GERAL	20
1.4	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1	A PRESENÇA DE ÓLEOS EM ÁGUAS.....	22
2.1.1	A contaminação.....	23
2.1.2	Óleos	24
2.1.3	Impactos ambientais.....	25
2.1.4	Aspectos econômicos.....	27
2.1.5	Ensaio químicos para quantificar o teor de óleo em água	28
2.2	PAINEIRA	29
2.2.1	Paina da paineira como material sorvente	30
2.3	CAPACITÂNCIA	31
2.3.1	Efeito de borda	33
2.3.2	Capacitor de placas paralelas	34
2.3.3	Capacitor de placas coplanares	34
2.3.4	Reatância Capacitiva.....	35
2.3.5	Impedância.....	36
2.4	ESTADO DA ARTE	37
2.4.1	Deteção de óleo em água.....	37
2.4.2	Biomarcadores	39
2.4.3	Sensores Capacitivos.....	39
2.4.4	Sensores de detecção de óleos	40
3	MATERIAIS	42
3.1	ÓLEOS.....	42
3.2	ÁGUAS	44
3.3	PAINA	44

3.4 LEITOR LCR	46
3.5 SENSOR.....	46
3.6 ANALISADOR INFRACAL TOG/TPH.....	48
4 METODOLOGIA	50
4.1 SENSOR CAPACITIVO DE PLACAS PARALELAS	50
4.2 TESTES COM O SENSOR DE PLACA ÚNICA SUBMERSO VERTICALMENTE EM MEIO DINÂMICO.....	51
4.2.1 Óleos	53
4.2.2 Águas	54
4.2.3 Óleo vegetal em água	54
4.2.4 Óleo Mineral em água	54
4.2.5 Petróleo em água	55
4.3 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO POSICIONAMENTO DO SENSOR	55
4.4 AVALIAÇÃO DO SENSOR EM SOLUÇÕES COM ÓLEO EM ÁGUA	56
4.4.1 Óleo em água com agitação constante	57
4.4.2 Óleo em água por 24 horas.....	57
4.5 SATURAÇÃO DO SENSOR.....	57
4.6 ANÁLISE COM INFRAVERMELHO TOG/TPH	58
5 RESULTADOS	59
5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS COM SENSOR CAPACITIVO DE PLACAS PARALELAS	59
5.2 RESULTADOS DOS TESTES COM O SENSOR DE PLACA ÚNICA SUBMERSO VERTICALMENTE EM MEIO DINÂMICO	61
5.2.1 Óleos	62
5.2.2 Águas	63
5.2.3 Óleo vegetal em água	64
5.2.4 Óleo Mineral em água	66
5.2.5 Petróleo em água	68
5.3 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO POSICIONAMENTO DO SENSOR	70
5.3.1 Placa livre	71
5.3.2 Água destilada.....	75
5.3.3 Água do mar natural	78

5.4 RESULTADOS AVALIAÇÃO DO SENSOR EM SOLUÇÕES COM ÓLEO EM ÁGUA.....	83
5.4.1 Óleo em água com agitação constante em relação ao tempo.....	84
5.4.2 Óleo em água por 24 horas.....	86
5.5 RESULTADOS SATURAÇÃO DO SENSOR.....	88
5.6 RESULTADOS ANÁLISE COM INFRAVERMELHO TOG/TPH	93
6 CONCLUSÕES.....	95
6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	96
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

Os ecossistemas aquáticos podem sofrer com contaminação por óleos devido a acidentes durante a extração, o refino, o transporte, no armazenamento de óleos ou por falta de controle nos efluentes industriais.

Nos últimos anos foram registrados casos de contaminação como em 22 de abril de 2010, que ocorreu o acidente com a plataforma de extração da Deepwater Horizon, da empresa British Petroleum, que afundou no Golfo do México e lançou no mar cerca de 5 mil barris de petróleo por dia durante 87 dias. Este acidente gerou a maior maré negra e a maior multa por desastre ambiental da história, totalizando 20,8 bilhões de dólares (AYUSO, 2015; GREENPEACE, 2015). Há outras ocorrências em menor escala, como em fevereiro de 2016 em que um oleoduto da Petroperú se rompeu, liberando pelo menos 3 mil barris de petróleo em rios da Amazônia peruana (EXAME, 2016).

Outra causa para contaminação é a falta de adequação no descarte dos efluentes industriais. De acordo com a resolução 430 do CONAMA, os limites de contaminantes aceitáveis em efluentes de óleos são de 20 mg/L para óleos minerais e 50 mg/L para óleos vegetais e gorduras animais (CONAMA, 2011). Um exemplo deste tipo de contaminação é o caso que ocorreu em agosto de 2016 no litoral de Sergipe, onde 4 km do litoral foram afetados por óleo proveniente do descarte irregular de efluentes com teor de óleo acima do permitido pela empresa Petrobrás, o que gerou uma multa de R\$12,5 milhões (ISTOÉ DINHEIRO, 2016).

A rapidez em detectar um vazamento de óleo ou até mesmo um mecanismo que verifique se o teor de óleo liberado em um efluente está dentro dos limites recomendados, seria uma ferramenta para reduzir os impactos ambientais e econômicos das regiões afetadas.

1.1 PROBLEMA GERADOR

Para mensurar o teor de óleo em um meio aquático são realizados ensaios químicos. Esses ensaios demandam tempo, necessidade de coleta de várias amostras e a utilização de reagentes químicos, além de gerar custos operacionais. O desenvolvimento de um mecanismo capaz de identificar a presença de óleo em água de forma rápida, além de ser uma resposta imediata ao problema de detecção da contaminação, diminuiria a quantidade de amostras direcionadas aos ensaios

químicos, reduzindo custos e contribuindo para agilidade nas ações de remediação do impacto ambiental.

Nesta pesquisa buscou-se desenvolver um sensor que tivesse a capacidade de identificar a presença de óleo em água, não só em água doce, mas também em água salgada. O sensor funcionaria não somente em tanques com água estagnada, mas também poderia ser utilizado em águas com agitação, como em boias de alto mar. Desta forma, um sensor de baixo custo substituiria equipamentos com alto valor comercial e não dependeria de condições climáticas adequadas para funcionar. Atualmente não há comercialização de um mecanismo de resposta rápida com essas características.

Na revisão bibliográfica serão descritas algumas consequências para os ecossistemas aquáticos em casos de vazamento de óleos, para reforçar a importância desta pesquisa que futuramente poderá contribuir para minimizar os impactos ambientais. Também serão descritos os mecanismos atuais para controle e detecção de óleos, em casos de acidentes com derrame de óleo e o controle de efluentes industriais. Haverá um subitem específico sobre a fibra da paineira, a paina (*Chorisia speciosa*), e os resultados de pesquisas anteriores sobre sua capacidade como material oleofílico e hidrofóbico. Serão descritas as características e conceitos relacionados ao uso de sensor capacitivo, exemplificando com os resultados de pesquisas relacionadas.

1.2 HIPÓTESES

Neste estudo buscou-se testar mecanismos para criação de sensores de detecção de óleo em água que utilizassem as características da fibra da paina (*Chorisia speciosa*), material que apresenta em laboratório características hidrofóbicas, oleofílicas e excelente capacidade de sorção de óleos (ANNUNCIADO et al., 2016; BARA, 2011). Foram encontrados alguns trabalhos que detectavam mudança de um substrato por meio de um sistema capacitivo e com esta metodologia foram desenvolvidos sensores para aplicações variadas (OLIVO, 2010; BESSA, 2013; LONGO et al., 2014; NETO et al., 2015; SANTOS, 2015).

Assim, a hipótese que será testada neste trabalho é se a paina (*Chorisia speciosa*) pode ser usada em um sensor capacitivo, sendo que através da mudança da capacitância do sistema, quando óleo é sorvido por esta paina, o sistema pode ser usado para detecção de óleo em água.

1.3 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa é desenvolver um sensor, um mecanismo de resposta rápida, que identifique a presença de óleo em água utilizando fibras do fruto da paineira (*Chorisia speciosa*).

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- a. Construir um protótipo de sensor de placas paralelas que verifique a variação da capacitância na presença de óleo em água utilizando a paina (*Chorisia speciosa*);
- b. Testar os protótipos de sensor na detecção de águas contaminadas por petróleo, óleo mineral e óleo vegetal;
- c. Testar os protótipos de sensor na detecção dos óleos em: água destilada, água do mar natural e água do mar artificial;
- d. Verificar a influência do tempo na variação da capacitância;
- e. Analisar a influência da posição do sensor em relação à solução e à variação da capacitância;
- f. Comparar a leitura do protótipo com os resultados obtidos pelo analisador de óleos e graxas da WILKS modelo ATR-SP;
- g. Propor um protótipo de fácil utilização.

A seguir segue a lista das publicações obtidas durante o período desta pesquisa e com o tema desta tese:

- BARA, R. P., FLORES-SAHAGUN, T. H. S., ANNUNCIADO, T. R. **Fibras alternativas aplicadas como recheio em coluna de adsorção para limpeza de águas oleosas**. VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 31 de julho a 03 de Agosto 2012, São Luis - MA.
- BARA, R. P., FLORES-SAHAGUN, T. H. S., RIBEIRO, E. P. **Sensor capacitivo à base de paina (*Chorisia speciosa*) para detecção de óleos em água**. 2013, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020130318361, título: "Sensor capacitivo à base de paina (*Chorisia speciosa*) para detecção de

óleos em água”, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 11/12/2013.

- BARA, R. P., FLORES-SAHAGUN, T. H. S., RIBEIRO, E. P. **Avaliação de método capacitivo de placas paralelas utilizando fibras vegetais para determinação da presença de óleos em ambientes aquáticos.** 8º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, realizado 20 a 22 de outubro de 2015 em Curitiba - PR.
- BARA, R. P., FLORES-SAHAGUN, T. H. S., RIBEIRO, E. P. **Desenvolvimento de sistema capacitivo para detecção da presença de óleo em água.** IX Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, realizado de 21 a 25 de agosto de 2016 em Fortaleza - CE.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para compreender a importância da criação de um sensor que sinalize a presença de óleo em água, não somente em águas mantidas em tanques, mas também para uma futura aplicação como monitoramento de ecossistemas marinhos, se fez necessário compreender: como ocorre o contato do óleo em águas, as características dos óleos, os consequentes impactos ambientais nos ecossistemas atingidos, considerando os custos operacionais, os custos e os procedimentos envolvidos nos ensaios químicos usuais para detecção de óleo em água. Além desses fatores, se fez necessário estudar a paina (*Chorisia speciosa*), considerando os resultados recentes como material sorvente de óleo e associando ao estudo de sensores capacitivos. Estas informações foram fundamentais para o desenvolvimento da metodologia.

2.1 A PRESENÇA DE ÓLEOS EM ÁGUAS

Em geral, o contato inesperado de óleos em ambientes aquáticos ocorre em decorrência de acidentes. Sejam acidentes na extração do petróleo em alto mar, ou acidentes com as embarcações que transportam, ou no armazenamento, ou acidentes rodoviários que podem contaminar lençóis freáticos e rios ou ainda, no descarte incorreto de efluentes industriais.

Um exemplo de contaminação de petróleo no mar durante a extração, ocorre quando se utiliza injeção de água nos poços, associado às tecnologias de bombeio multifásico submarino (BSW) e separação submarina de óleo e água, o que aumentou a produtividade nos poços da Bacia de Campos, como a que ocorre no Pré-sal (PETROBRAS, 2016).

Com relação ao descarte incorreto de efluentes industriais, segundo Rubim (2014), o principal obstáculo técnico que as empresas enfrentam no descarte de efluentes é a tratabilidade destes efluentes. A Resolução nº 357 do Conama, ampliada em maio de 2011 pela Resolução nº 430 do Ministério do Meio Ambiente, estabelece os limites de contaminantes aceitáveis em efluentes industriais, sendo de 20 mg/L para óleos minerais e 50 mg/L para óleos vegetais e gorduras animais (CONAMA, 2011). Porém, existe uma dificuldade em mensurar o teor de óleo nos efluentes industriais, tanto por parte da indústria quanto dos fiscais, em função da

necessidade de análises por ensaios químicos que exigem instalações especiais, equipamentos e reagentes.

2.1.1 A contaminação

A contaminação de rios e mares por óleos pode acontecer de várias formas. Conhecer as informações referentes aos casos de contaminação auxiliam na elaboração de planos de contingência e, no caso deste estudo, tais dados contribuíram para definir os parâmetros a serem analisados nos ensaios.

O óleo dificulta a aeração e em contato com os animais prejudica a impermeabilidade (nos casos das aves, como os pinguins), comprometendo o sistema de termorregulação e permitindo que a água gelada atinja a pele, causando hipotermia e obrigando-os a saírem urgentemente da água. Ao alcançarem a praia no intuito de elevar a temperatura corporal, os pinguins deixam de se alimentar, o que leva à perda de peso e também à desidratação, pois retiram água do alimento. Além disso, a ingestão de óleo na tentativa de limpar as penas causa vários problemas de saúde (TSENG, 1993; PUTZ et al., 2007; GARCÍA-BORBOROGLU et al., 2008).

Além do histórico acidente na Plataforma da British Petroleum em 2010 e do vazamento do oleoduto da Petroperú na Amazônia em junho de 2016 já citados neste trabalho, há outros registros de contaminação de solo e água por derrame de óleo (AYUSO, 2015, EXAME, 2016).

Em 28 de setembro de 2016 um caminhão que transportava 30 mil litros de uma mistura de óleos residuais que seriam tratados, colidiu com outra carreta o que gerou a liberação de aproximadamente 15 mil litros de óleo na rodovia Presidente Dutra, próximo ao município de Itatiaia. O óleo por meio de um bueiro, atingiu o córrego Água Branca, que deságua no Rio Paraíba do Sul, e com isso, a captação de água no município de Pinheiral foi interrompida até a manhã do dia seguinte (SOUZA, 2016).

No porto de Santos houve um acidente no dia 1º de agosto de 2016. O acidente ocorreu durante o abastecimento de combustível de um navio cargueiro de Hong Kong onde 30 litros de óleo foram derramados no mar ao transbordar do compartimento (A TRIBUNA, 2016). Por mais que neste caso seja uma quantidade muito pequena de óleo em relação aos grandes desastres, este é um caso de erro no abastecimento que foi registrado. Exemplifica a possibilidade da ocorrência de

pequenos derrames diários que podem acontecer em vários portos pelo planeta, porém sem divulgação.

Há relatos de descartes ilegais intencionais de óleo no mar por navios através da lavagem de tanques ou descarte de águas de lastro. Esses descartes ocorrem antes de chegar no porto com o intuito de reduzir os custos portuários (MIRANDA et al., 2014; PISANO et al., 2016).

Na manhã de 27 de maio de 2016, uma faixa de 4,5 km do litoral de Aracaju apresentava uma mancha de óleo na faixa de areia. A Administração Estadual de Meio Ambiente (Adema) enviou o alerta para que fosse sinalizado que a água estava imprópria para banho. A Marinha do Brasil em nota, informou que sendo identificada a fonte, os responsáveis poderiam ser autuados pela Capitania dos Portos, conforme a Lei nº 9.966 (Lei do Óleo) e nas Normas da Autoridade Marítima (SUSANNA, 2016). A Petrobrás informou que constatarem a presença de uma mancha de óleo na orla de Aracaju porém realizaram inspeções nas plataformas de produção localizadas no litoral de Aracaju, inclusive com o sobrevoo da costa, e não foi encontrado até o fim do dia, indícios que relacionassem esta mancha com os trabalhos da Petrobrás nessa região (NOVAES, ESTÁCIO e ARAGÃO, 2016). Após essa data não foi localizada nenhuma notícia com a divulgação, se houve ou não a identificação da fonte de contaminação.

Nem sempre os derramamentos de óleos têm a sua fonte identificada, mas de qualquer forma, os prejuízos ao meio ambiente são grandes e devem ser minimizados por ações que removam os riscos iminentes às águas, animais e homens. A utilização de sensores de baixo custo que pudessem ser instalados em locais estratégicos poderia minimizar a não identificação de vazamentos de óleos intencionais ou não.

2.1.2 Óleos

Os óleos fazem parte de uma classe de substâncias que se apresentam no estado líquido. Nas condições de temperatura ambiente e pressão ao nível do mar são viscosos. São imiscíveis com água, ou seja, são hidrofóbicos e podem ser de origem mineral, animal ou vegetal.

O petróleo é um óleo obtido pela decomposição de matéria orgânica ao longo de milhões de anos e é encontrado no interior de rochas porosas (denominadas rocha reservatório) em terrenos sedimentares. Estes locais de armazenamento

apresentam obstáculos geológicos que não permitem a migração do óleo para locais com menor pressão, estes "obstáculos" são denominados de rocha selante (CARDOSO, 2005; MORAIS, 2013).

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, com destaque para a presença de hidrocarbonetos e com pequenas frações de nitrogênio, oxigênio e enxofre. É um líquido viscoso, inflamável, menos denso que a água e sua coloração é predominantemente preta (SOARES, 2014).

Os óleos minerais lubrificantes são subprodutos do petróleo, obtidos pelo processo de refino que separa as frações com propriedades de lubrificação de outros compostos, como as ceras (SHELL, 2016).

Os óleos vegetais são obtidos de sementes e frutos. Os obtidos de frutos são denominados azeites. São formados principalmente por ésteres de triacilgliceróis, resultante de esterificação entre o glicerol e os ácidos graxos. Há frações menores de outras substâncias como proteínas e vitaminas. Os óleos de dendê (óleo de palma), de gergelim, de soja, de milho, de canola e girassol são outros exemplos de óleos vegetais (FIB, 2014).

Os óleos animais são oriundos de diversas espécies de animais e possuem aplicação na indústria farmacêutica, suplementos alimentares, nutrição e saúde animal. Temos como alguns exemplos de óleos animais o óleo de fígado de pescado, óleo de peixe (ômega 3), óleo de salmão, oleína animal e sebo bovino (CAMPESTRE, 2016).

2.1.3 Impactos ambientais

A poluição das águas por elementos orgânicos e inorgânicos, como petróleo, lixo e esgoto, interfere na alimentação, na locomoção, prejudica o ciclo de vida dos animais marinhos e desestabiliza o equilíbrio do ecossistema. A poluição das águas é uma das principais ameaças ao ecossistema, pois degrada o ambiente marinho como um todo.

Moonkoo et al., (2012) realizaram estudos de coleta de amostras após derrame de petróleo, onde foram analisadas as amostras durante um ano. Após um mês a camada visível de óleo não existia, induzindo a suspeita de deterioração. Porém em ensaios para investigação de resíduos de óleo por cromatografia gasosa,

foram constatados altos índices de hidrocarbonetos na coluna de água adjacente à costa.

Os mecanismos de limpeza em casos de derrame de óleo em alto mar e rios atualmente utilizados são através da utilização de "*booms*" e "*skimmers*" que possuem a capacidade de detenção de óleo estimada em 10 a 30% do volume derramado. Quando as ondas são muito fortes, a água é rasa ou em correntes muito rápidas, as barreiras de contenção não conseguem conter o óleo (SHIGENAKA et al., 2010).

Segundo o GREENPEACE (2015) no caso de derrame de responsabilidade da British Petroleum no Golfo do México em 2010, o óleo contaminou e matou milhares de animais, com consequências que se estendem até hoje pois compostos químicos do petróleo são encontrados em animais, inclusive, em ovos de pássaros que se alimentam na região. Contudo, o plano integral de reconstrução da região prevê o uso de 80% do valor pago na multa pela empresa até o ano de 2025. (AYUSO, 2015). Estudos realizados pela Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos (NOAA), comprovam anomalias em espécimes do ecossistema afetado, como nos peixes da espécie atum-amarelo e atum-rabilho, que apresentam má formação cardíaca resultando em menor expectativa de vida (NOAA, 2017; EBEL, 2014).

Em outubro de 2016, houve um derrame de petróleo pela Petrobras nas praias de Sergipe, terceira ocorrência de derrame nessa região, sendo que em outras chegaram a atingir as praias do litoral norte da Bahia, onde frequentemente ocorre a aparição de filhotes de tartarugas. O Ibama informou que foi registrada a presença de 100 tartarugas nas praias da região depositando ovos. Até a data de 18 de novembro de 2016, os técnicos do Projeto TAMAR não haviam registrado nenhuma eventualidade com os filhotes de tartaruga em função do derrame (ISTOÉ DINHEIRO, 2016). O litoral de Sergipe e o litoral da Bahia são as localidades brasileiras com maior ocorrência de desova das tartarugas marinhas das espécies: cabeçuda (*Caretta caretta*), de pente (*Eretmochelys imbricata*), oliva (*Lepidochelys olivacea*) e de couro (*Dermochelys coriacea*) que continuam ameaçadas de extinção (TAMAR, 2016). Essa região é uma das poucas onde já foi registrada a presença de raras tartarugas gigantes, inclusive um espécime com 1,53 m de comprimento por 1,13 m de largura de casco na comunidade do Abaís, a mesma região afetada pelo derrame de petróleo em 2016 (TAMAR, 2011).

Segundo Matos (2010), quando as regiões costeiras são atingidas por óleo, o sistema radicular das plantas fica completamente impermeabilizado, tornando-as incapazes de absorver oxigênio, nutrientes e não realizando a fotossíntese. Os animais que habitam esses ecossistemas podem morrer em poucos dias por asfixia, enquanto outros podem ir se intoxicando aos poucos pela ingestão de alimentos contaminados. O óleo que cobre o corpo dos animais pode prejudicar o sistema de isolamento térmico de alguns, principalmente das aves.

Em outubro de 2016, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), em parceria com o Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP), criou o Plano Nacional de Ação de Emergência para Fauna Impactada por Óleo (PAE-Fauna), contemplando orientações em um documento dividido em 3 partes: Manual de Boas Práticas, o Mapeamento Ambiental para Resposta e Emergência no Mar (MAREM) e o Plano do Ibama (PORTAL BRASIL, 2016).

2.1.4 Aspectos econômicos

No caso do acidente com a plataforma da British Petroleum no Golfo do México em 2010, dos 20,8 bilhões de dólares cobrados, 5 bilhões foram de multa paga ao governo norte-americano, 8,1 bilhões de dólares foram pagos aos governos dos 5 estados afetados, 700 milhões estão reservados para remediar qualquer situação negativa ainda não descoberta e 5,9 bilhões para ações de remediação locais (AYUSO, 2015). Há também impactos socioeconômicos, como a perda de dezenas de bilhões de dólares das indústrias da pesca e do turismo na costa sul dos Estados Unidos (GREENPEACE, 2015).

A Petrobras pagou 2,5 milhões de reais em multa ao Ibama pelo derrame de óleo bruto nas praias de Sergipe em outubro de 2016 (ISTOÉ DINHEIRO, 2016).

A lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000 (também conhecida como lei dos óleos), define sobre a prevenção e fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas em águas sob jurisdição brasileira. Estipula que o valor da multa de que trata este artigo seja fixado em no mínimo de R\$ 7.000,00 (sete mil reais) e o máximo de R\$ 50.000.000,00 (cinquenta milhões de reais) (BRASIL, 2000). Contudo o decreto n.º 4.136 de 20 de fevereiro de 2002, estipula que os

responsáveis que forem reincidentes poderão ser multados com valores que correspondam ao triplo do valor inicial (BRASIL, 2002).

Além das multas ambientais os responsáveis por derramamentos de óleo também são responsáveis por indenizações às famílias afetadas, como no caso do acidente na plataforma de British Petroleum, onde 11 funcionários faleceram no acidente e várias pessoas relatam problemas de saúde resultante do contato com produtos químicos durante as ações de limpeza (SCHLIESS, 2015). Porém, no mundo dos negócios isso é tratado também como um dano a reputação corporativa, especialistas na área afirmam que empresas que sempre investem na consolidação de uma reputação forte, são menos afetadas em momentos de crise, como no caso da British Petroleum (TOMIYA, 2017).

É inevitável olhar os números dos gastos com indenizações às famílias afetadas de uma forma menos material, pois o dinheiro das indenizações nunca irá substituir as vidas perdidas ou a saúde das pessoas.

2.1.5 Ensaios químicos para quantificar o teor de óleo em água

Há ensaios químicos que mensuram a proporção de óleo em água como a destilação, cromatografia, o ensaio ultravioleta visível (UV-VIS) e o ensaio de óleos e graxas totais. Estes são ensaios que necessitam de coleta de amostras e equipamentos para análise. Alguns necessitam de reagentes químicos e resultam em custos operacionais adicionais.

A destilação utiliza reagentes como tolueno e xileno, vidraria específica para destilação e um mecanismo que gere calor. A técnica da cromatografia exige a disponibilidade de uma cromatografia para realização da separação das fases. As amostras devem estar alocadas em vidraria específica para cromatografia e com volume inferior a 30 mL (MIZUKAWA, 2012).

A espectroscopia de fluorescência que utiliza luz ultravioleta (UV), é usada para medir a concentração total de produtos oleosos em água, principalmente devido à sua rapidez e simplicidade quando comparada a outros métodos, tais como a cromatografia gasosa-espectrometria de massa (CG-MS) ou a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Na espectroscopia de ultravioleta (UV) se utiliza radiação de baixo comprimento de onda (λ 200-380 nm) e alta energia e a resposta é analisada em espectrofotômetro (SILVERSTEIN, 1998).

O ensaio de óleos e graxas totais possibilita a análise de amostras com volumes superiores a 500 mL (APHA, 2005).

No caso da ocorrência de óleo em águas brasileiras, sem que ocorra a identificação dos responsáveis, amostras de óleo são encaminhadas para laboratórios que determinam a origem do derrame através de análises como espectroscopia de ultravioleta, entre outros ensaios.

2.2 PAINEIRA

No registro de árvores da Escola Superior de Agricultura ESALQ-USP (REYES, 2017), a paineira (*Chorisia speciosa*) da família das Bombacaceae, possui fruto em forma de cápsula globosa, com numerosas sementes envoltas por fibras brancas, denominada de paina. Paina é o nome dado ao conjunto de fibras que envolve as sementes de algumas árvores, com aspecto semelhante ao algodão, como a Paineira (*Chorisia speciosa*), a Sumaúma (*Ceiba pentandra*), a Ceiba (*Ceiba erianthus*) e a Imbiruçu (*Pseudobombax grandiflorum*), (ESALQ-USP, 2017). Neste trabalho foi utilizada a paina da *Chorisia speciosa*, outras painas podem ser testadas em sensores, em especial a paina da Sumaúma, que tem propriedades semelhantes à paina da *Chorisia speciosa*.

As fibras da Paineira quando secas lembram a textura de um algodão. O fruto possui um formato ovoide que lembra o formato do cacau. Este fruto seca e acaba se abrindo, expondo a paina (*Chorisia speciosa*) (Figura 1). É mais frequente encontrar paineiras nos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais, Goiás, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Paraná. Essas fibras já foram utilizadas para recheio de almofadas e boias de embarcações (IBF, 2016; VALENTINI, 2012).

Figura 1 - Paineira: árvore florida, fruto e paina (*Chorisia speciosa*)



Fonte: IBF, 2016

As fibras da paina são revestidas por uma cera natural que confere hidrofobicidade ao material. Esta cera corresponde a 2,5 vezes mais cera se comparado ao teor de cera do algodão (ANNUNCIADO, 2005; WANG et al., 2016).

2.2.1 Paina da paineira como material sorvente

A paina da paineira (*Chorisia speciosa*) é um material sorvente alternativo para o setor do petróleo, porque ela é hidrofóbica e oleofílica (ANNUNCIADO, 2005; ANNUNCIADO et al., 2016). A denominação "material sorvente" refere-se à capacidade de sorção que abrange dois processos: absorção e adsorção. Na absorção, as moléculas fluem para o interior do material enquanto que na adsorção as moléculas permanecem retidas na superfície.

A vantagem deste material em relação aos comercialmente utilizados, como a turfa, é a possibilidade em utilizá-los como revestimento já que é possível desenvolver um tipo de tecido com o próprio material para revestimento (BARA et al., 2010; BARA, 2011). Além disso, as amostras de paina da paineira (*Chorisia speciosa*) tiveram resultados de sorção e retenção de óleo superiores aos materiais comercialmente utilizados, como turfa e manta de polipropileno (ANNUNCIADO, 2005; ANNUNCIADO et al., 2016).

A paina (*Chorisia speciosa*) em forma de tecido possui uma capacidade média de sorção de óleo de 8,2 gramas de óleo por grama do sorvente, superando os outros materiais, como o pêlo de cachorro Poodle em forma de tecido que possui 5,1 g óleo/g sorvente, os sorventes comerciais como a manta de polipropileno que apresenta sorção de 6,1 g óleo/g sorvente e a turfa com revestimento de algodão que apresenta sorção de 4,0 g óleo/g sorvente (BARA, 2011).

Bonetti em 2007 testou diferentes tipos de revestimento para confecção de barreiras, onde utilizando algodão cru, tule, tecido reciclado, viscose, algodão-poliviscose em ensaios de sorção com óleo diesel e gasolina, verificou o destaque para o tecido de algodão cru. Foram testados com derivados do petróleo: gasolina, diesel e diesel marítimo. A capacidade de sorção da paina com o revestimento de algodão apresentou capacidade de sorção entre 24 g de óleo/ g de sorvente e 32 g de óleo/g de sorvente.

Na forma livre sem tratamento das fibras, sem nenhum revestimento para conter as fibras, a paina (*Chorisia speciosa*) chega a reter em média 80 gramas de óleo por grama de paina (ANNUNCIADO, 2005; ANNUNCIADO et al., 2016). A escolha da paina da paineira para confecção deste sensor foi devido ao seu excelente desempenho como material sorvente de óleos em trabalhos anteriores.

Os estudos de Wang et al., (2016) utilizaram a paina para adsorção de metais. As fibras de paina foram tratadas quimicamente com NaOH (hidróxido de sódio) com o objetivo da retirada da cera natural das fibras. Dessa forma, a fibra diminuiu sua capacidade hidrofóbica e tornou-se um adsorvente de íons, que são atraídos para a superfície da paina por meio da indução de processo oxidativo.

2.3 CAPACITÂNCIA

Capacitor é um dispositivo elétrico que armazena energia por meio do desequilíbrio interno de carga elétrica, a partir de dois eletrodos (placas) que armazenam cargas com sinais opostos. Estes eletrodos são constituídos de materiais condutores separados por um material isolante (dielétrico). As cargas elétricas armazenadas na superfície das placas ficam limitadas pelo dielétrico (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2011).

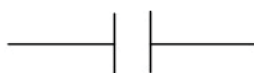
A capacitância ou capacidade (C) de um capacitor é definida como a razão entre a carga Q dos condutores e a diferença de potencial ou tensão (V). O campo elétrico na região entre os condutores é proporcional a esta carga. A unidade SI de capacitância é Coulomb por volt (C.V). A capacitância de 1 Coulomb por volt é chamada 1 Farad (1F), em homenagem a Michael Faraday (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2011).

A capacitância depende da constante dielétrica e dos fatores geométricos: área (A) das placas e distância (d) entre elas (Figura 2). A capacitância é diretamente proporcional à área e inversamente proporcional à distância entre as placas. Quanto maior a área mais cargas o capacitor pode acumular, o que aumenta a capacitância. Logo, quanto menor a distância entre os eletrodos, menor é a diferença de potencial entre eles, o que também aumenta a capacitância (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2011).

Equação 1 - Capacitância

$$C = \frac{Q}{V}$$

Figura 2 - Símbolo que representa um capacitor



Fonte: HALLIDAY, RESNICK e WALKER (2011)

O valor da capacitância é inversamente proporcional à distância entre as placas e é diretamente proporcional ao valor da permissividade elétrica do material entre as placas do capacitor e à área das placas (BESSA, 2013), que pode ser observado na Equação 2. Na Equação 3 temos a relação da permissividade do material com a capacitância.

A capacitância de um capacitor de placas paralelas é determinada pela seguinte relação onde:

Equação 2 - Capacitância em função da constante dielétrica

$$C = \epsilon_r \cdot \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d}$$

Equação 3 - Permissividade do material

$$\epsilon_r = C \cdot \frac{d}{\epsilon_0 \cdot A}$$

A = área da placa (m²);

d = distância entre as placas (m);

ϵ_0 = constante de permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m);

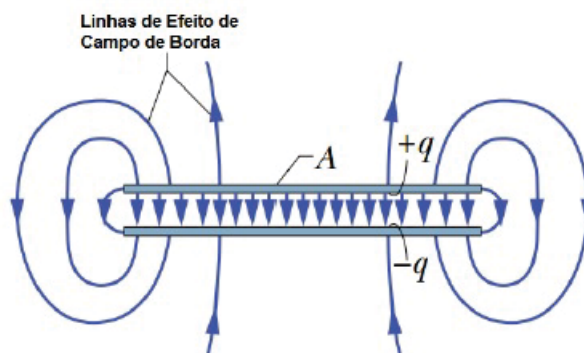
ϵ_r = constante dielétrica ou permissividade relativa do material entre as placas

É possível desenvolver sensores capacitivos com formas diferentes. Nesta pesquisa, o interesse é captar apenas a variação ocorrida no dielétrico, portanto mantém constantes as dimensões geométricas.

2.3.1 Efeito de borda

No espaço formado pelas placas dos capacitores há linhas de campo elétrico uniforme (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2011). Porém, nas bordas das placas o campo elétrico não é uniforme, o que gera linhas dispersas de campo elétrico (Figura 3). A ocorrência destas linhas dispersas nas bordas dos eletrodos é denominada de efeito de borda e ocorre em qualquer capacitor. Contudo, quando a distância entre as placas paralelas é muito inferior à área das placas, o efeito de borda se torna desprezível (BESSA, 2013). Segundo Halliday, Renick e Walter (2011), no capacitor de placas paralelas as dimensões das placas é tão superior a pequena distância entre as placas, que a distorção do efeito de borda pode ser ignorada.

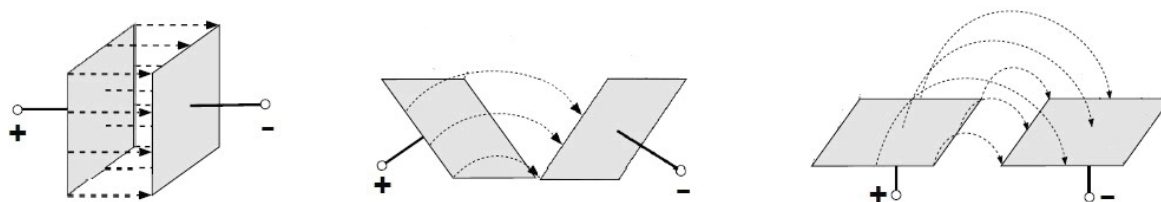
Figura 3 - Ilustração das linhas de campo elétrico em um capacitor de placas paralelas



Fonte: HALLIDAY, RESNICK e WALKER (2011)

Há a possibilidade da utilização das placas em um mesmo plano espacial. Neste caso, tem-se um capacitor de placas coplanares. Desta forma a região de influência do campo elétrico é projetada externamente para além do plano dos eletrodos (Figura 4), fazendo com que as linhas do campo elétrico interajam com o material que estará em contato com as placas, alterando a capacitância conforme a permissividade elétrica do material em contato (MIZUGUCHI, 2014).

Figura 4 - Transição de um capacitor de placas paralelas para coplanares



Fonte: adaptado de MIZUGUCHI (2014)

2.3.2 Capacitor de placas paralelas

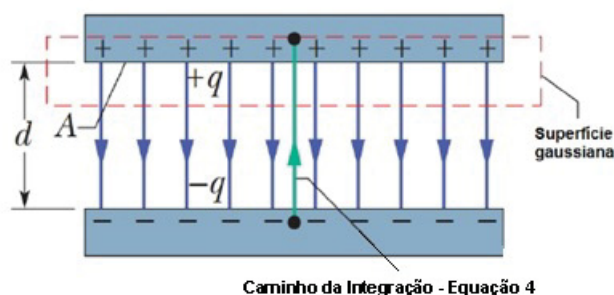
O capacitor de placas paralelas é constituído por dois eletrodos em forma de placas planas de um material condutivo que são fixadas paralelamente, a uma distância d e devem possuir as mesmas dimensões. O cálculo da diferença de potencial V entre as placas está relacionada ao campo elétrico E pela Equação 4 (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2011).

Equação 4 - Diferença de potencial entre as placas de um capacitor de placas paralelas

$$V = -\int_{+}^{-} E \cdot ds$$

Na Figura 5 temos a ilustração de um capacitor de placas paralelas carregado, onde uma superfície gaussiana envolve a carga sobre a placa positiva. A integração da Equação 4 ocorre ao longo da trajetória da placa positiva para a placa negativa (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2011).

Figura 5 - Ilustração de um capacitor de placas paralelas



Fonte: HALLIDAY, RESNICK e WALKER (2011)

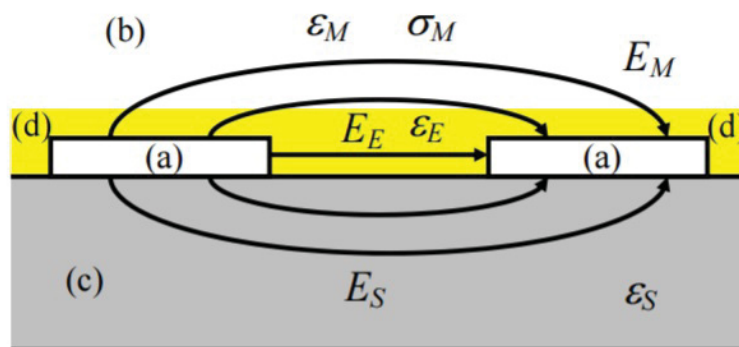
2.3.3 Capacitor de placas coplanares

Capacitores de placas coplanares, ou placas adjacentes, aproveitam o efeito do campo elétrico de borda (Figura 6), pois consistem de duas placas metálicas

(eletrodos) posicionadas no mesmo plano, lado a lado e separadas por material isolante (BESSA, 2013).

Com os eletrodos fixados em um mesmo plano, evitam-se problemas de fixação e desalinhamento, que podem ocorrer nos capacitores de placas paralelas (WEBER, LONGO e MURAKAMI, 2013).

Figura 6 - Capacitor de placas coplanares



Fonte: PICHORIM, MARCIS e LASKOSKI, 2012

Na Figura 6 está representada a capacitância total de um sensor de placas adjacentes (a), atravessando o meio (b), considerando um substrato (c) e a camada esmaltada (d) na superfície das placas. Onde ϵ_M é a permissividade do meio, ϵ_S é a permissividade do substrato, ϵ_E é a permissividade do esmalte e σ_M é condutividade do meio. Este sensor foi utilizado para medir umidade de solos arenosos (PICHORIM, MARCIS e LASKOSKI, 2012).

2.3.4 Reatância Capacitiva

A reatância capacitiva é a oposição à passagem de uma corrente alternada fornecida por um capacitor: X_c (ohms).

Podemos pensar na reatância capacitiva como a resistência efetiva que o capacitor coloca no caminho da fonte da tensão alternada, como R para resistores. Observe que a reatância capacitiva depende da frequência, o que não acontece com a resistência. Quando a frequência (f) está baixa, a reatância capacitiva (X_c) é grande, e quando a frequência é alta, a reatância capacitiva é pequena (HOLZNER, 2012, p.93).

A reatância capacitiva X_c é definida conforme Equação 5:

Equação 5 - Reatância Capacitiva

$$X_c = \frac{1}{2\pi fC}$$

2.3.5 Impedância

Uma forma bastante utilizada para a determinação da capacitância é através da medição da impedância em uma determinada frequência. O equipamento medidor aplica uma tensão senoidal de amplitude e fase conhecida e mede a amplitude e fase da corrente fornecida para o dispositivo sob teste, no caso o sensor. A relação entre a tensão e corrente, por definição é a impedância:

Equação 6 - Impedância

$$Z = \frac{V}{I}$$

Quando a impedância é formada por reatância e resistência pura, é denominada impedância complexa e é descrita conforme a Equação 7. A impedância complexa Z contém parte real R , determinada por sua resistência e parte imaginária, determinada por sua reatância X , todos medidos em ohms.

Equação 7 - Impedância complexa

$$Z = R + j.X_c$$

Onde,

Z é a impedância em ohms,

R é a resistência em ohms,

X_c é a reatância em ohms.

Para um capacitor ideal a reatância capacitiva é dada por Equação 8, onde ω é a frequência angular em radianos por segundo e C é a capacitância em Faraday.

Equação 8 - Reatância capacitiva de um capacitor ideal

$$X_c = \frac{1}{2\pi\omega C}$$

A impedância complexa é a associação entre uma carga capacitiva e uma carga resistiva em paralelo. Os modelos de circuitos mais simples consideram uma resistência em paralelo R_p (mais significativa para capacitâncias baixas), ou resistência em série (mais significativa para capacitâncias altas). No caso do sensor

capacitivo, por sua baixa capacitância, foi utilizado o modelo com resistência em paralelo. Assim, a Impedância é dada por: Equação 9 (FLORA, 2017).

Equação 9 - Equação da Impedância

$$Z_p = R_p // X_c = \frac{X_c \cdot R_p}{X_c + R_p} = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C} = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} - j \frac{\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2}$$

Onde temos que:

X_c = Reatância Capacitiva

R_p = Resistência

Z_p = Impedância

C = Capacitância

ω = Frequência angular

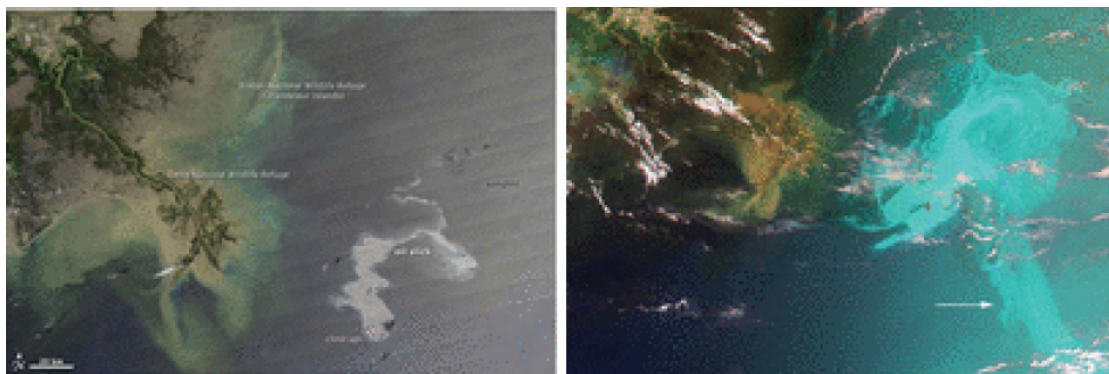
Pode-se analisar a medida proveniente do sensor em termos do módulo e fase (Z e θ) da impedância complexa, ou parte real e imaginária (R e X), ou mesmo pela Resistência paralela e Capacitância (R_p , C), considerando o modelo com em paralelo. Procura-se usar a representação que proporciona maior variação dos valores em função da variação do dielétrico que depende da quantidade de água e óleo absorvida pelo sensor.

2.4 ESTADO DA ARTE

2.4.1 Detecção de óleo em água

O sensoriamento remoto utiliza-se de ferramentas de imagens aéreas para definir a extensão de grandes acidentes com derrame de óleo. Existem mecanismos de coleta de dados por meio de imagens por satélite e em aeronaves de vigilância, são conhecidos como sensores óticos. Porém, dependem de condições climáticas que possibilitem a visualização (como ausência de nuvens). Solberg (2012) utilizou imagens de radar obtidas por satélite de abertura sintética - SAR (Figura 7) para o monitoramento do vazamento ocorrido no Golfo do México em 2010.

Figura 7 - Imagens obtidas pelo sensor ótico gerado pelo satélite SAR do vazamento no Golfo do México da plataforma da British Petroleum



Fonte: SOLBERG, 2012

Para detecção de traços de óleo mineral no mar existem sondas que utilizam a tecnologia fluorescente de ultravioleta, onde a manutenção consiste em limpeza periódica da janela de medição e troca da lâmpada de xenon a cada quatro anos. Porém, esta tecnologia não detecta a presença de óleo em água nos casos de água turva, ocorrência de material biológico ou qualquer ocorrência que inviabilize a dispersão da luz (HATCH, 2013).

Para aplicação na superfície de tanques de separação existem flutuadores para detecção de óleo/água, onde é utilizada a diferença de nível. Existe um pino contendo um eletrodo de massa no interior de um capacitor e quando ocorre a presença de óleo, o pino se eleva alterando a capacitância do sistema. Este sistema está limitado aos óleos leves e filmes sobre a água com espessura superior a 4 mm (VEGA, 2010).

Há o mapeamento ambiental que relaciona o fluxo de navios, histórico de acidentes/derrames, correnteza e características geográficas para definição de mapas de sensibilidade e escolha de locais para coleta de amostras que são analisadas por ensaios químicos que quantificam o teor de óleo em água (PORTAL BRASIL, 2016).

Os trabalhos citados acima apresentaram bons resultados, contudo ou dependem de condições climáticas favoráveis como no sensoriamento remoto, ou são aplicados somente em tanques com água doce sem agitação, ou necessitam de equipamentos mais elaborados e onerosos ao contrário do sensor capacitivo que utiliza paina da Paineira (*Chorisia speciosa*), foco desta pesquisa.

2.4.2 Biomarcadores

A investigação ambiental forense é usada para avaliação do dimensionamento de derramamento de óleo e utiliza a identificação de biomarcadores para caracterizar o local, determinando o volume e o tipo de óleo derramado. Poluentes em ecossistemas deixam um rastro tóxico que são expressos em alterações moleculares, celulares e fisiológicas nas espécies da fauna ou flora de um ambiente. A detecção dessas alterações é definida como biomarcadores e descreve previamente a degradação ambiental causada por contaminantes (ZANETTE, 2009).

Zanette (2009) utilizou moluscos bivalves (que apresentam concha com duas peças fechadas por fortes músculos) e peixes da costa brasileira em ensaios ecotoxicológicos para determinação de parâmetros de identificação como biomarcadores da presença de PCB (bifenila policlorada) e PAH (hidrocarboneto policíclico aromático).

Mendes (2013) utilizou sedimentos superficiais do fundo do corpo de água como biomarcador na determinação da ocorrência de petróleo, proveniente do descarte de efluente na Lagoa de Baixo (atual refinaria Clara Camarão), Rio Grande do Norte. Para caracterização das amostras foi utilizada a cromatografia.

2.4.3 Sensores Capacitivos

Capacitores são utilizados como sensores nas mais diversas áreas pois modificam suas capacitâncias em função da diferença de permissividade elétrica dos materiais (MIZUGUCHI, 2014; SANTOS, 2015).

Olivo (2010) utilizou capacitores de placas paralelas e cilíndricos para construir um protótipo de sensor que identificasse alterações na umidade dos grãos de soja. Obteve uma relação não linear onde o aumento da umidade dos grãos correspondia ao aumento da capacitância nos dois tipos de capacitores (placas paralelas e cilíndrico).

Bessa (2013) utilizou placas coplanares para criar um sensor que determinasse a umidade dos grãos de soja em movimento ao longo do processo industrial.

Weber, Longo e Murakami (2013) utilizaram capacitor de placas coplanares para criar um sensor com o objetivo de monitorar a formação de parafina em oleodutos.

No trabalho de Longo et al., (2014) também foi utilizado um sensor capacitivo coplanar para detectar a deposição de parafinas em oleodutos, os autores utilizaram também um sensor capacitivo interdigital. Com isso, obtiveram respostas rápidas e o sensor conseguiu detectar pequenas variações de capacitância.

Mizuguchi (2014) utilizou sensores capacitivos coplanares para quantificar a água presente no solo e sobre uma folha vegetal durante o período de molhamento. Esses dados são fundamentais no controle de fungos e uso de fungicidas, visto que o período de permanência da água sobre as folhas das plantas é o fator agro meteorológico que mais influencia no aparecimento e na severidade de diversas doenças fúngicas. Considerando que a permissividade da água é 80 vezes maior que do ar à temperatura de 20 °C, através da alteração do campo elétrico pela presença da água, ocorre uma variação da capacitância do sensor.

Santos (2015) desenvolveu um sensor capacitivo para monitoramento de escoamento bifásico com o objetivo de monitorar a fração de gás e a velocidade de translação de bolhas.

Esses são alguns exemplos de trabalhos recentes envolvendo sistema capacitivo para a confecção de sensores nas mais diversas áreas de aplicação.

2.4.4 Sensores de detecção de óleos

Wrasse (2015) desenvolveu um sensor capacitivo com o objetivo de gerar múltiplas medidas e assim, criar imagens do escoamento bifásico de óleos em dutos. Para atender essa aplicação, o sensor foi construído de forma que os eletrodos tivessem a geometria circular, como um anel, para serem instalados no interior dos dutos. Porém este modelo está limitado a aplicação somente em dutos.

Há sensores comerciais que utilizam a variação de capacitância para determinar a presença de lâmina de óleo em tanques de água, inclusive com a presença de sinais sonoros para alarme de tanque seco (TECNOFLUID, 2016). Neste modelo há a limitação em aplicação somente em tanques de água doce sem agitação.

Jung et al., (2016) utilizaram um sensor capacitivo coplanar para detectar a presença de óleo em água deionizada. A superfície das placas do capacitor foi tratada com fluorcarbono formando nanoestruturas (nanotips), descritas no trabalho como estruturas super oleofílicas e super hidrofóbicas. Foram analisados os ângulos de contato das nanoestruturas com as partículas de água e óleo bruto. Este trabalho obteve ótimos resultados, porém foi testado somente em água doce e sem agitação. Além disso a descrição de como criar as nanoestruturas está em sigilo e por isso sua reprodução poderia gerar custos adicionais devido ao pagamento de *royalties*.

Chen et al., (2017) desenvolveram um sensor capacitivo coaxial para medição de retenção de água no sistema bifásico óleo-água em dutos com fluxo de baixa velocidade (comumente encontrados na China). Neste estudo, o material isolante utilizado para revestir os eletrodos foi o Teflon, devido à sua alta resistência à corrosão e baixo coeficiente de fricção. Neste caso, a porção de óleo é superior à fração de água e sua aplicação é específica em dutos.

Nesta pesquisa é proposto um mecanismo de resposta rápida através do sensor capacitivo associado à fibra da paina (*Chorisia speciosa*), para identificação de óleo em água doce, água salgada, com agitação e baixo custo na confecção. O sensor desenvolvido poderá ser utilizado para fiscalização de efluentes com frações de óleo conforme legislação do CONAMA (sobre descarte de óleos em efluentes) e poderá ainda ser utilizado em boias marítimas próximas a portos e plataformas de petróleo. Todas essas características não são atendidas pelos mecanismos comercializados atualmente.

3 MATERIAIS

3.1 ÓLEOS

Com o intuito de simular possíveis derrames de óleos em meios aquáticos foram utilizados nos ensaios amostras de petróleo, óleo mineral e óleo vegetal (Figura 8).

Foi usado como óleo vegetal o óleo de milho da marca Salada cujo lote é L091604 e com data de vencimento de 05/06/2017, com densidade de $0,981 \text{ g/cm}^3$. Como óleo mineral foi utilizado o óleo lubrificante VS Max 25W-60 da Petronas, com densidade de $0,885 \text{ g/cm}^3$. A densidade do petróleo cru é de $0,85 \text{ g/cm}^3$.

Figura 8 - Óleos: petróleo, óleo vegetal e óleo mineral lubrificante



Nos ensaios com placas paralelas foi utilizado óleo mineral isolante novo, doado pela Eletrosul. Como na pesquisa sobre estatística de casos de derrame de óleos, se destaca a presença de óleos minerais lubrificantes, inclusive pela necessidade de estabelecimentos comerciais controlarem o descarte em efluentes. Os demais ensaios, que consideraram melhorias no sensor conforme os resultados obtidos, utilizaram óleo mineral lubrificante.

Este petróleo foi doado pela REPAR/Petrobras, entre 2003 e 2007 para o trabalho de pesquisa de Tanobe (2007), que informou na época o grau API 27 para esta amostra de petróleo. Desde então foi conservado refrigerado. Mesmo para fins de pesquisa existe uma dificuldade na aquisição de amostras de petróleo. Desde 2009 não houve sucesso nas tentativas de aquisição de novas amostras.

Para verificar a influência do tempo nessa amostra de petróleo, foi realizado ensaios para avaliar a viscosidade. Foram realizados testes com o Rheo-

viscosímetro Prüferate-Werk Medingen (Figura 9), do Laboratório de Emulsões, Departamento de Engenharia Química/UFPR, para determinação da curva de viscosidade do petróleo. Foi utilizada a carga de 10g / cm² no suporte 0,1 nas temperaturas 22, 36, 40, 45 e 52,2 °C em triplicata.

A viscosidade η definida pela Equação 10, corresponde a resistência que um fluido se opõe aos deslizamentos internos das moléculas. É uma propriedade mecânica, conhecida também por tenacidade e atrito interno. A unidade utilizada pode ser o sistema Engler cujos resultados são indicados em graus Engler (E°) ou Centipoise (cP) (REMY et al, 2002).

Equação 10 - Viscosidade

$$\eta = P.t.k$$

Considerando que,

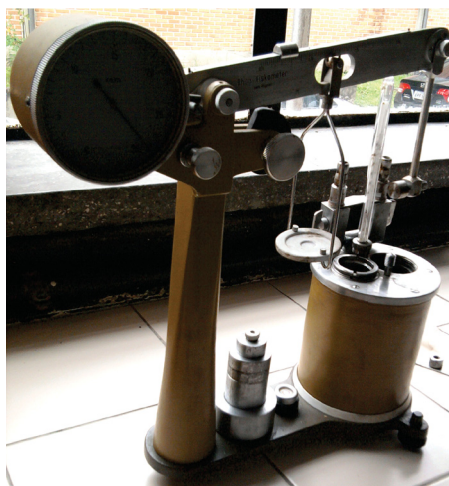
η = viscosidade em Centipoise (cP)

P = sendo a carga aplicada

t = a temperatura

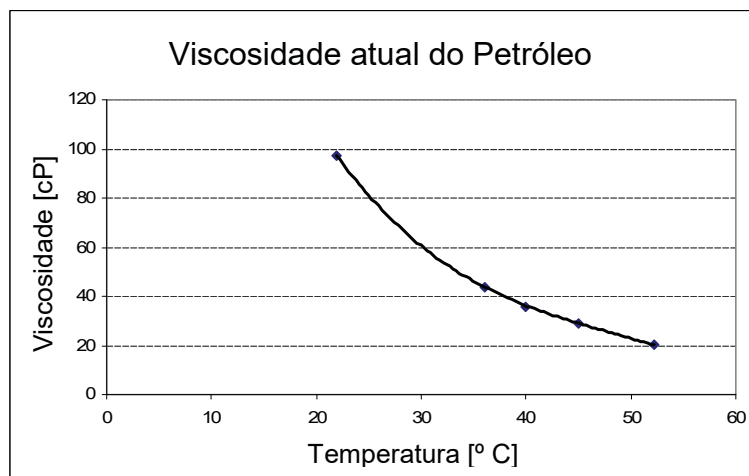
k = a constante do equipamento, conforme suporte utilizado

Figura 9 - Rheo-viscosímetro



Utilizando a Equação 10, os resultados obtidos com o Rheo-viscosímetro estão descritos no gráfico abaixo (Figura 10):

Figura 10 - Viscosidade atual do petróleo utilizado nos ensaios



3.2 ÁGUAS

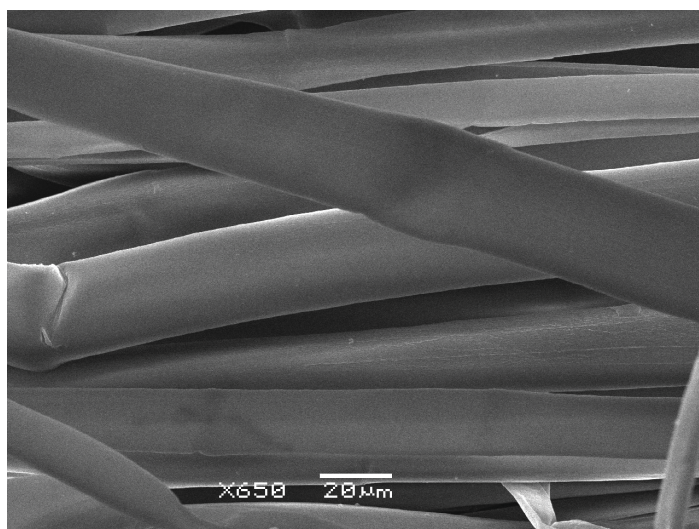
Em função dos registros já citados de derrames de óleo em rios e mares, foram utilizados água destilada, água deionizada, água do mar artificial e água do mar natural (coletada nas praias de Caiobá e Pontal do Sul no litoral do Paraná), com o propósito de simular a contaminação de meios aquáticos.

A água do mar artificial foi obtida conforme norma ASTM D1141-98, utilizando a fórmula do sal sintético para aquários marinhos Blue Treasure na proporção de 1 kg de sal sintético para 28,5 L de água ultrapura. A água ultrapura é isenta de íons, substâncias orgânicas e microrganismos.

3.3 PAINA

A paina (fibra contida no fruto da paineira), foi coletada nos meses de junho e julho de 2011, 2012 e 2013 em locais públicos de Curitiba e Pinhais. As fibras foram separadas dos frutos e foi retirado as sementes. Não houve contato com nenhuma substância antes da aplicação nos ensaios. A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura está representada na Figura 11. Nesta ampliação é possível verificar a morfologia da fibra, sem fissuras ou rugosidades perceptíveis (somente marcas nos pontos de dobra da fibra).

Figura 11 - Imagem da fibra da paineira com ampliação de 650x



Utilizando um microscópio óptico Olympus modelo BX51, do departamento de Física da UFPR, foi possível coletar imagens da fibra da paina com petróleo (Figura 12). Com os outros óleos, devida a coloração, não possível registrar imagens que destacassem o contraste entre a fibra e o óleo.

Figura 12 - Imagem da paina com petróleo: a unidade representada na figura corresponde a 200 µm



Nesta imagem é possível visualizar as fibras de paina envoltas por petróleo, o que corresponde com sua característica oleofílica. Não foi possível registrar imagens com água, pelas limitações da técnica.

3.4 LEITOR LCR

O leitor RLC (ou LCR Meter), da marca Agilent Technologies Japan, modelo 4263B (AGILENT, 2009) é um equipamento que mede a impedância complexa, podendo mostrar a resistência, reatância, indutância e capacitância (Figura 13).

Figura 13 - Leitor RLC da Agilent



Fonte: Acervo Pessoal

Algumas das vantagens em utilizar o LCR Meter são: medidas precisas numa grande faixa de impedâncias, com rapidez na leitura dos dados e com várias faixas de frequência (1k, 10 k e 100 kHz) (BRAGA, 2017).

Em algumas medidas também foi utilizado o multímetro digital ET-2042C da Minipa (Figura 14).

3.5 SENSOR

Foram utilizadas placas quadradas de circuito impresso (fibra de vidro, com uma fina camada de cobre em um dos lados) para confecção do sensor de placas paralelas (Figura 14).

Figura 14 - Placas de fenolite e multímetro



Para o sensor de placa única (coplanar) foi utilizada uma placa de circuito impresso com o desenho dos eletrodos e estanhada (fibra de vidro, com uma fina camada de cobre onde é sobreposta uma fina camada de estanho formando os dois eletrodos), com 45 mm de lado (Figura 15). Algumas das placas coplanares receberam uma camada de verniz que serve para evitar oxidação e eliminar o efeito da condutância elétrica por meio do dielétrico.

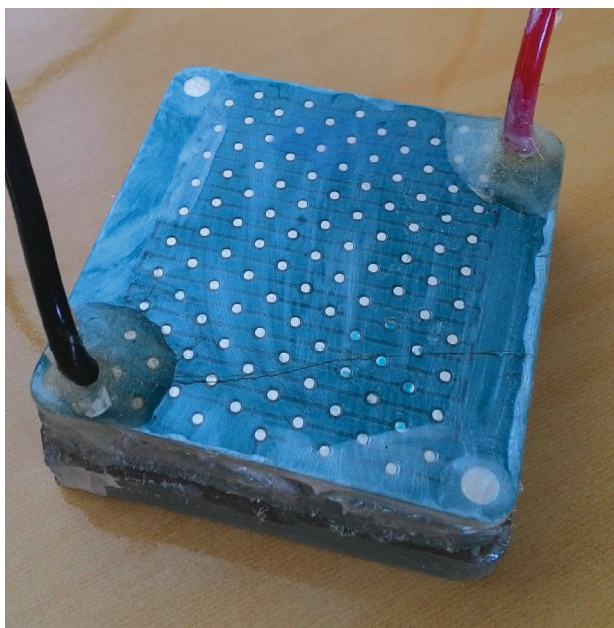
Figura 15 - Eletrodos coplanares, interdigital com furos



Esta placa foi confeccionada com furos para facilitar a passagem de água oleosa independentemente da posição da placa em relação a solução água com óleo. A medida lateral de 45 mm foi definida pela facilidade em utilização em béqueres de 500 mL, independentemente da posição da placa em relação ao béquer.

A versão final do sensor foi fixada em uma placa de acrílico (de 12mm de espessura), foi aplicado resina epóxi nas laterais da placa e sobre a solda dos cabos nos eletrodos (Figura 16).

Figura 16 - Versão final do sensor de placa única



3.6 ANALISADOR INFRACAL TOG/TPH

O analisador Infracal TOG/TPF da Wilks Enterprise (Figura 17), modelo ATR-SP, utiliza tecnologia de infravermelho para identificação de petróleo, óleo ou hidrocarbonetos totais (TPF: "*Total Petroleum Hydrocarbon*" e TOG: teor de óleos e graxas).

Figura 17 - Analisador de óleos e graxas Wilks TOG/TPH Analyzer modelo ATR-SP



Fonte: Acervo Pessoal

Para gerar as curvas de calibração no analisador e realizar as análises foram utilizadas micropipeta com volume 10-100 μL , papel higiênico macio folha-dupla (aplicado na limpeza da lente), n-hexano (usado na preparação dos padrões, na

limpeza da lente e na preparação das amostras para leitura) e álcool isopropílico (para limpeza da lente).

4 METODOLOGIA

4.1 SENSOR CAPACITIVO DE PLACAS PARALELAS

Foram realizados ensaios em quintuplicata para determinação da capacitância entre as placas variando o tamanho das placas (10, 15 e 20 cm de lado) e com variação da distância entre as placas. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. As placas com dimensão lateral igual a 10 cm foram denominadas de Placa 1, as de 15 cm de lado de Placa 2 e as de 20 cm de lado de Placa 3.

Primeiro foram medidas as capacitâncias só com ar entre as placas, com a finalidade de definir as melhores distâncias entre as placas para realizar as medições com paina, água e paina, paina e óleo e paina/óleo/água entre as placas. As medidas variaram em: 5, 10, 15, 20, 30 e 40 mm e foram selecionados os valores de 5 e 10 mm para realizar as medições com material entre as placas, pois obtiveram os resultados mais estáveis nos ensaios preliminares.

Os tapetes de paina que foram utilizados nas medições com as placas paralelas, não passaram por nenhum tratamento químico. Um destes tapetes foi utilizado só para os ensaios com paina e água, enquanto que o outro foi utilizado nos ensaios de paina com óleo (para evitar a contaminação de água). Foram utilizados 8 mL de óleo mineral. Não foi possível definir a quantidade de água, exatamente pela característica hidrofóbica da paina (mesmo mergulhada na água a diferença em peso foi mínima e parte da água foi perdida no manuseio da amostra, mas houve diferença consistente nos valores de capacitância).

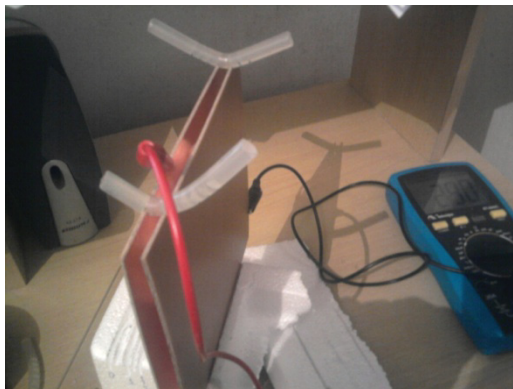
No tapete que foi utilizado o óleo, após as medições de paina com óleo, foi acrescentado água para realizar as medições da capacitância de paina com água e óleo.

Quanto menor a distância entre as placas paralelas menor é o efeito de borda. Além disso, menor será a diferença de potencial entre elas o que aumenta a capacitância. Quanto maior a capacitância maior será a variação desta quando inserido um material entre elas (maior será a variação da capacitância em proporção com a variação da constante dielétrica do material inserido entre as placas).

Utilizando 3 tamanhos de placas de circuito impresso, com lados de: 10, 15 e 20 cm foram realizados ensaios para definir a distância entre as placas. Para medir a capacitância foi utilizado o multímetro digital ET-2042C da Minipa.

Para fixar as placas nas distâncias foi utilizado uma base de isopor e presilhas de silicone (Figura 18).

Figura 18 - Placas no suporte de isopor com presilhas de silicone



Para verificar alteração na capacitância por influência da presença de água e/ou óleo, foram utilizados dois tapetes de paina no formato aproximadamente retangular, aproximadamente 4 cm X 7 cm (Figura 19), água destilada e óleo mineral isolante novo doado pela Eletrosul (o que é utilizado nos transformadores). Para a confecção dos tapetes, existe uma dificuldade em criar um formato de um retângulo perfeito, devido a irregularidade do fio (que foi criado manualmente) que acaba resultando em tramas irregulares no tecido.

Figura 19 - Os dois tapetes de paina utilizados sobre a placa de fenolite de lado igual a 15 cm



4.2 TESTES COM O SENSOR DE PLACA ÚNICA SUBMERSO VERTICALMENTE EM MEIO DINÂMICO

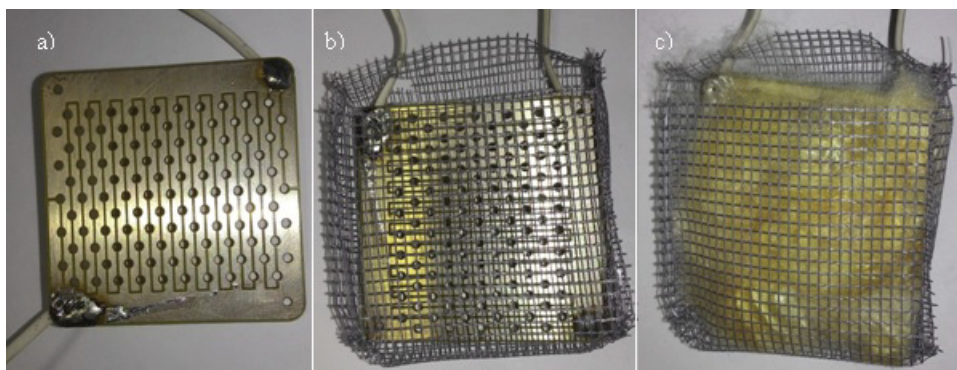
O sensor capacitivo de placa única com eletrodos coplanares consiste em uma placa de circuito impresso (com *design* que separa em duas superfícies conjugadas, interdigital) conforme mostra a Figura 20 (a) onde foi anexada uma estrutura polimérica em forma de grade que sustenta 0,3 g de paina e soldado, estão

dois cabos para facilitar a utilização do leitor LCR. Esta paina tem como objetivo sorver o óleo para efetuar leituras de variações de capacitância e resistência nas soluções.

Conforme os resultados obtidos por Annunciado (2005), Santos (2008) e Bara (2011) a paina apresenta melhor capacidade de sorção em sua forma livre do que como tecido ou fio. Porém, é difícil manusear a paina na forma livre em meios aquáticos, por ela ser muito leve (densidade de $0,27 \text{ g/cm}^3$ conforme o trabalho de Santos (2008)), acaba flutuando e no ar, acaba sendo levada mesmo sem corrente de ar (afinal a paina é biologicamente formada para disseminar as sementes da paineira através do vento).

Para usar a paina na sua forma livre e permitir que fique próxima da placa dos eletrodos foi construído um invólucro polimérico (Figura 20)

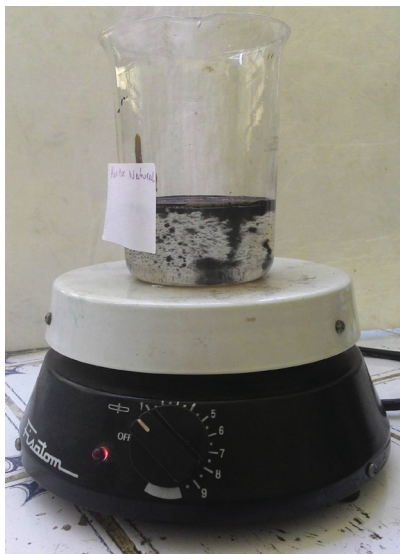
Figura 20 - Sensor de placa única: placa de circuito (a) com invólucro de polímero (b) e paina (c).



O sensor capacitivo foi acoplado perpendicularmente à superfície do fluido (água, óleo ou óleo em água). Para o ensaio foi utilizado béquer de 250 mL, agitador magnético, o leitor LCR para medir a capacitância e a resistência. Foram realizadas 10 leituras para cada amostra em triplicata. O leitor LCR foi configurado com 256 médias, frequência de 1 kHz e *leve* de 1000 m.

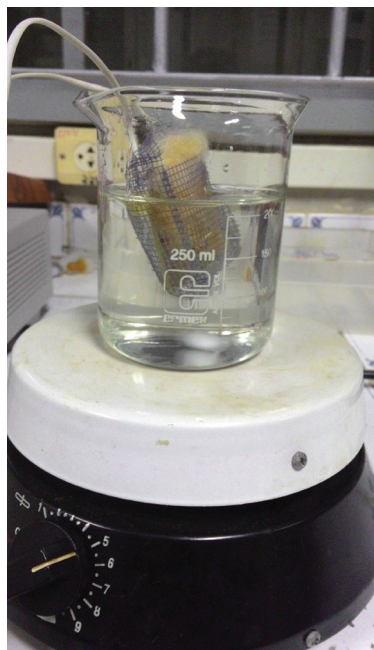
O agitador magnético, da marca Fisatom, foi utilizado nos ensaios com sistema dinâmico, para analisar a influência da presença do óleo em forma de emulsão em função da agitação do sistema água/óleo (Figura 21 e Figura 22).

Figura 21 - Agitador magnético Fisatom com solução de petróleo em água deionizada



Foi necessário aguardar 5 minutos para estabilizar a leitura.

Figura 22 - Sensor aplicado verticalmente em solução de óleo vegetal em água deionizada com agitação constante



4.2.1 Óleos

A análise da capacitância do óleo vegetal, óleo mineral e petróleo foi realizada com a mesma metodologia descrita para sensor capacitivo de placas paralelas: em béquer de 250 mL foram utilizados 60 mL de óleo, dos respectivos óleos mencionados anteriormente onde a placa com o invólucro e a paina (*Chorisia*

speciosa), foi submersa e a variação da capacitância foi registrada através do leitor LCR.

4.2.2 Águas

Para a análise da capacitância das águas foi utilizada a mesma metodologia para cada tipo: água destilada e água do mar natural. Em béquer de 250 mL foram utilizados 200 mL de água, para água destilada e água do mar natural, onde foi mensurada a variação da capacitância do sensor registrada pelo leitor LCR.

Em função dos registros já citados de derrames de óleo em rios e mares, foram utilizados água destilada, água do mar artificial e água do mar natural (coletada nas praias de Caiobá e Pontal do Sul no litoral do Paraná), com o propósito de simular a contaminação de meios aquáticos.

4.2.3 Óleo vegetal em água

Foi realizada a análise da variação da capacitância do sensor imerso verticalmente na mistura de óleo vegetal: em água destilada e água do mar natural. Considerando a Norma 430 do CONAMA, foi definido um valor limite para concentração de óleo em água de 50 mg/L para óleo vegetal. Em béquer de 250 mL foram utilizados 200 mL de água, com agitador magnético na velocidade de 600 rpm, foi adicionado primeiramente 1 mg de óleo e realizadas as 10 leituras, em seguida adicionado mais 4 mg de óleo (totalizando 5 mg na solução e correspondendo a uma mistura de 25 mg/L, metade da concentração limite estabelecida pelo CONAMA) e realizadas as 10 leituras. Finalizando com a adição de 5 mg de óleo, resultando em 10 mg de óleo, ou seja, uma emulsão de 50 mg/L (valor limite definido pelo CONAMA) e realizando as 10 leituras, totalizando 5 minutos (30 segundos entre as leituras).

4.2.4 Óleo Mineral em água

Foi realizada a análise da variação da capacitância do sensor imerso verticalmente na mistura de óleo mineral: em água destilada e água do mar natural. Considerando a Norma 430 do CONAMA, foi definido valor limite de óleo em água de 20 mg/L para óleo mineral. Em béquer de 250 mL foram utilizados 200 mL de água, com agitador magnético na velocidade de 600 rpm, foi adicionado

primeiramente 1 mg de óleo e realizadas as 10 leituras, em seguida adicionado mais 1 mg de óleo (totalizando 2 mg e correspondendo a uma mistura de 10 mg/L, metade da concentração limite estabelecida pelo CONAMA) e realizadas as 10 leituras. Finalizando com a adição de 2 mg de óleo, totalizando 4 mg de óleo na solução, resultando em uma emulsão de 20 mg/L (valor limite definido pelo CONAMA) e realizando as 10 leituras, totalizando 5 minutos (30 segundos entre as leituras).

4.2.5 Petróleo em água

Foram realizados ensaios para análise da variação da capacitância de mistura de petróleo em água destilada e água do mar natural. Considerando a Norma 430 do CONAMA, foi definido valor limite de óleo em água de 20 mg/L para óleo mineral. Em béquer de 250 mL foram utilizados 200 mL de água, com agitador magnético na velocidade de 600 rpm, foi adicionado primeiramente 1 mg de óleo e realizadas as 10 leituras, em seguida adicionado mais 1 mg de óleo (totalizando 2 mg e correspondendo a uma mistura de 10 mg/L, metade da concentração limite estabelecida pelo CONAMA) e realizadas as 10 leituras. Finalizando com a adição de 2 mg de óleo, totalizando 4 mg de óleo na solução, resultando em uma emulsão de 20 mg/L (valor limite definido pelo CONAMA) e realizando as 10 leituras, totalizando 5 minutos (30 segundos entre as leituras).

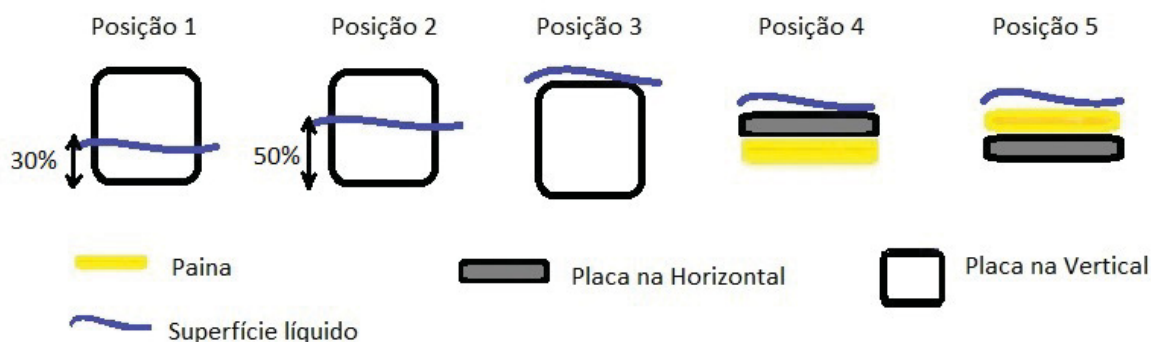
4.3 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO POSICIONAMENTO DO SENSOR

Nos ensaios anteriores foi confirmada a existência de intervalos bem definidos para os valores de capacitância em cada caso, conforme a mudança da solução onde o sensor foi submerso.

Estes ensaios foram propostos com o objetivo de caracterizar a aplicação do sensor de placa única e verificar como a posição do sensor interfere nas leituras da variação das capacitâncias.

Para estes ensaios foram definidas 5 posições do sensor em relação ao fluido estudado (Figura 23).

Figura 23 - Posição do sensor em relação a superfície do fluido



Na Posição 1 a placa com a paina foi inserida no fluido na vertical de forma que a superfície do líquido atingisse 1/3 (um terço) da altura da placa.

Na Posição 2 a placa com a paina foi inserida no fluido na vertical, de forma que a superfície do líquido ficasse na metade da altura da placa.

Na Posição 3 a placa com a paina foi alocada no fluido na vertical de maneira que ficasse totalmente submersa.

Na Posição 4 a placa com paina foi colocada na horizontal, totalmente submersa com a paina para baixo.

Na Posição 5 a placa foi inserida no fluido na posição horizontal, com a paina virada para cima de forma a ficar totalmente submersa.

Foram realizados ensaios em triplicata com água destilada, água do mar natural, água do mar artificial, óleo vegetal e óleo mineral para as 5 posições. Os valores foram registrados com intervalos de 30 segundos até completar 10 minutos (21 pontos de análise).

Para estes testes não foram realizados ensaios com soluções de água com óleo, pois como o objetivo é definir a melhor posição, ensaios com água e óleo separadamente, proporcionam resultados para estabelecer a melhor posição para realizar ensaios de soluções de águas oleosas. Nesta escolha, também foi considerado a economia do material, tanto a paina que é coletada uma vez por ano quanto o petróleo, que é uma substância difícil de ser adquirida comercialmente.

4.4 AVALIAÇÃO DO SENSOR EM SOLUÇÕES COM ÓLEO EM ÁGUA

Com o foco em avaliar as leituras para variação da capacitância nas soluções de água com óleo, considerando a variação em relação ao tempo, foram analisadas soluções de água do mar artificial, água do mar natural e água destilada.

Cada uma das águas foi testada com óleo vegetal, óleo mineral ou petróleo em triplicata em meios com agitação. Para cada 100 mL de água foram despejados 5 mg de óleo vegetal ou 2 mg de óleo mineral.

Com estes materiais foram realizados ensaios de óleo em água com agitação constante e testes de óleo em água por 24h. O que variou entre estes ensaios foi o intervalo de tempo entre as aferições.

Em função dos resultados obtidos nos ensaios de posicionamento, foi definida a posição da placa com paina para estes ensaios com o intuito de otimizar os resultados. Foi usada a posição onde a placa e a paina permanecem na horizontal, totalmente submersas com a paina para cima de forma que a superfície da paina coincidissem com a superfície da solução.

4.4.1 Óleo em água com agitação constante

Cada caso foi analisado em triplicata com coleta de dados a cada 30 segundos, totalizando 10 minutos. A agitação da solução foi constante, realizada através da utilização do agitador magnético na velocidade de 100 rpm (para não criar um vórtex a ponto de dificultar o contato da solução com a região central do sensor, mas garantindo a mistura sem a formação do filme de óleo na mistura).

4.4.2 Óleo em água por 24 horas

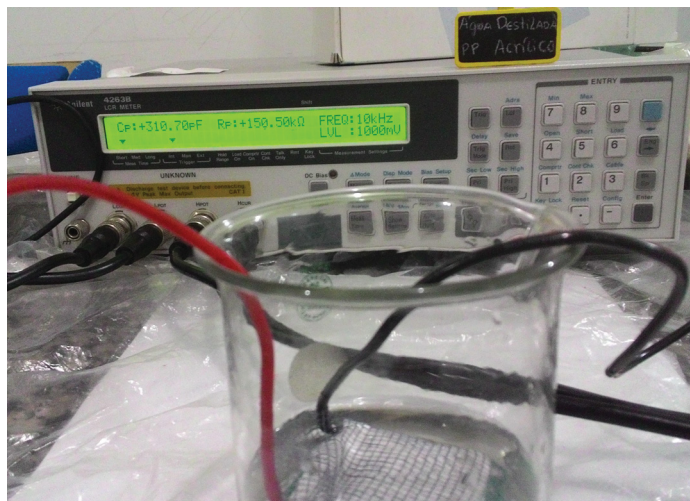
A coleta de dados ocorreu em 3 momentos: após 1 minuto da imersão do sensor, 12h após a imersão e 24h após a imersão do sensor na solução. Não houve agitação constante ao longo das 24h. As soluções foram preparadas conforme a proporção descrita acima e permaneceu por agitação magnética durante 2 minutos antes da inserção do sensor na solução.

4.5 SATURAÇÃO DO SENSOR

Utilizando o sensor de placa única fixado a placa de acrílico (versão final do sensor de placa única Figura 24), foram realizados ensaios para verificar a saturação de óleo. Em béquer sem agitação, com 50 mL de água, foi colocado o sensor de placa única com invólucro polimérico com a paina para cima. Em cada amostra foi colocado uma quantia de 0,15 g de paina no invólucro polimérico (paina sem tratamento) e a cada 5 minutos foi despejado 1 mL de óleo, totalizando 5 mL de óleo no final de cada ensaio. Para leitura da variação dos dados através do sensor, foi

utilizado o leitor LCR (Figura 13Figura 24). Os valores foram registrados a cada 1 minuto, registrando os valores de C_p , R_p , R e X .

Figura 24 - Ensaio de saturação do sensor de placa única



Os valores coletados foram confirmados utilizando a Equação 9.

Com o intuito de simular possíveis derrames de óleos em meios aquáticos foram utilizados nos ensaios amostras de óleo mineral e óleo vegetal. Foi usado como óleo vegetal o óleo de milho da marca Salada cujo lote é L091604 e com data de vencimento de 05/06/2017. Como óleo mineral foi utilizado o óleo lubrificante VS Max 25W-60 da Petronas.

4.6 ANÁLISE COM INFRAVERMELHO TOG/TPH

Para corroborar os dados coletados no sensor, os resultados das amostras de óleo foram comparados com os dados obtidos no analisador de óleos e graxas da Wilks Interprise modelo ATR-SP.

Foram utilizadas amostras de água destilada e óleo no valor limite da proporção aceita pelo CONAMA no descarte em efluentes (20 ppm para óleos minerais e 50 ppm para óleo vegetal).

Após agitação constante com agitador magnético (velocidade 3, aproximadamente 400 rpm), por 5 minutos, depois foi retirado 20 mL, que foi colocado no funil de separação.

As soluções permaneceram 24h no funil de separação. Foi retirada a água e a parcela de óleo foi diluída no solvente n-hexano para preparação da amostra para leitura no Infracal conforme instruções de uso do equipamento.

5 RESULTADOS

5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS COM SENSOR CAPACITIVO DE PLACAS PARALELAS

Variando os 3 tamanhos de placas nas distâncias 5 e 10 mm, foram realizados os ensaios em quintuplicata para: paina, paina e água, paina e óleo, paina com água e óleo.

Nos ensaios com paina e óleo foram utilizadas as faixas no multímetro de: 20 nF para a distância de 5 mm e 2 μ F para a distância de 10mm (isso foi necessário para as três dimensões de placas).

Nos ensaios com paina, água e óleo foi necessário usar a faixa de 2 μ F em todas as distâncias de todas as placas (5 e 10 mm).

Utilizando os valores médios das capacitâncias foi definida a tabela abaixo:

Tabela 1 - Valores médios da capacitância: ensaios preliminares

	Capacitância					
	Distância [mm]	só ar entre as placas [pF]	Paina (<i>Chorisia speciosa</i>) [nF]	Paina e Água [μ F]	Paina e Óleo [nF]	Paina, Água e Óleo [nF]
Placa 1 Lado = 10 cm	10	22	1,272	2,86	20,2	73,2
	5	31	5,686	8,1	2,7	65,6
Placa 2 Lado = 15 cm	10	45	0,81	3,6	18,4	28,4
	5	66	2,712	3,44	1,68	80,6
Placa 3 Lado = 20 cm	10	45	0,606	1,66	41	0,0314
	5	73	1,956	2,88	1,19	70,8

É possível verificar que os valores para somente ar, paina com água, paina com óleo ou paina/água/óleo apresentaram resultados em faixas de intervalos específicos (Figura 25 e Figura 26).

Figura 25 - Gráfico com a capacitância média na distância 10 mm

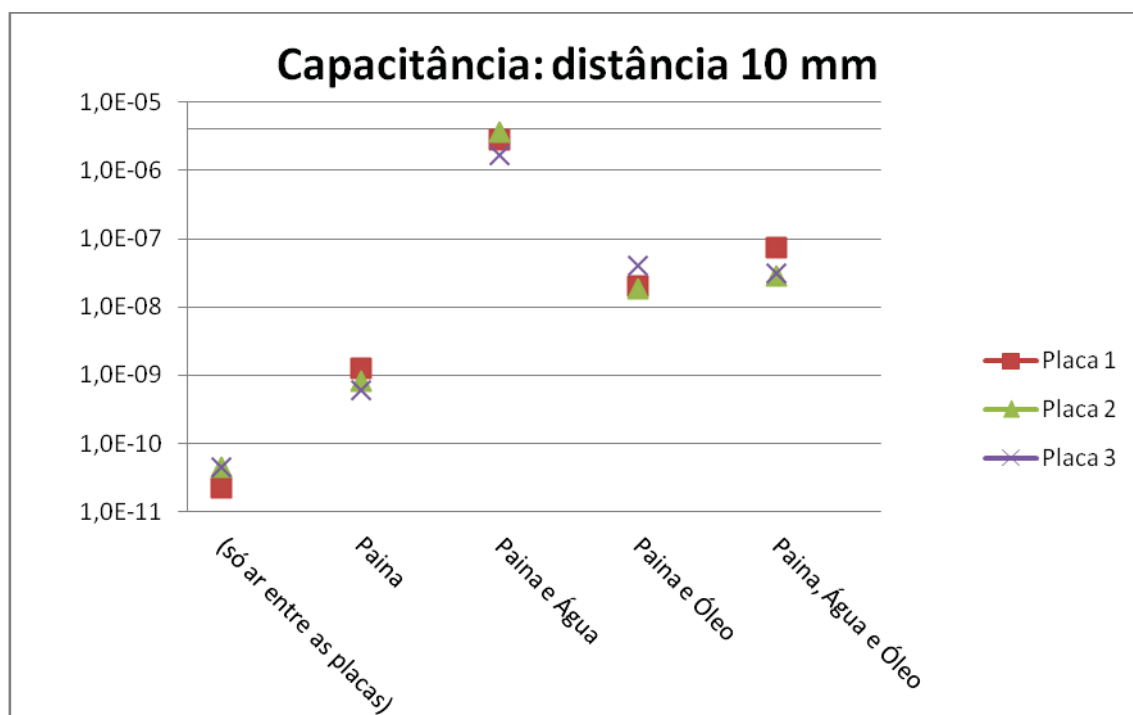
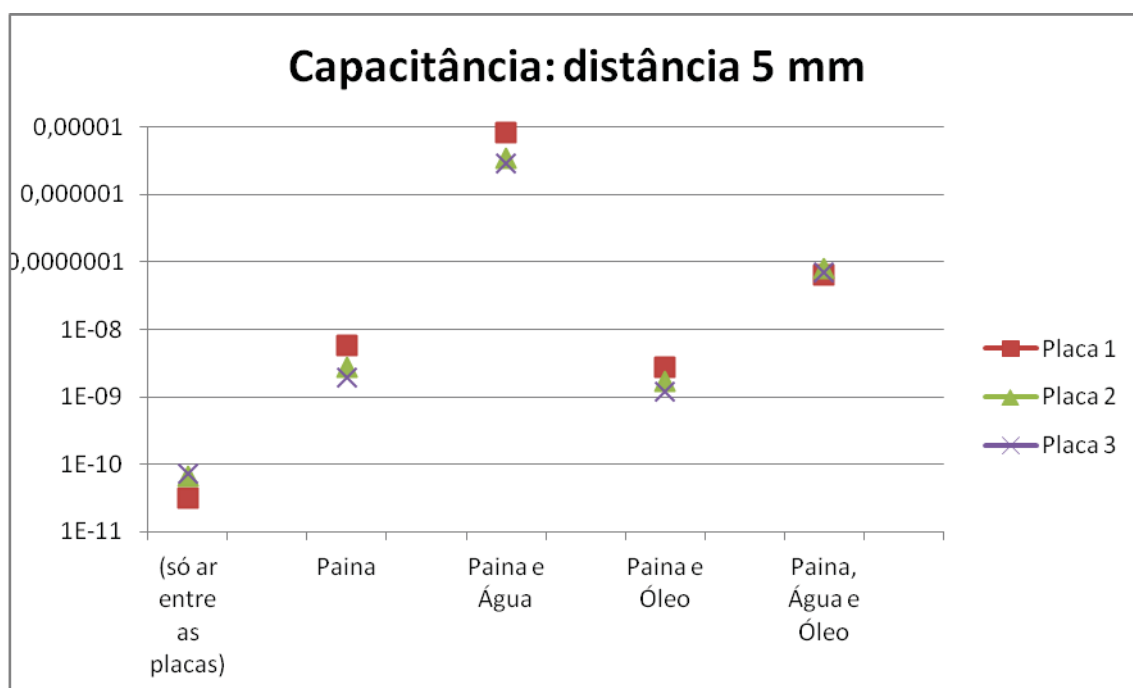


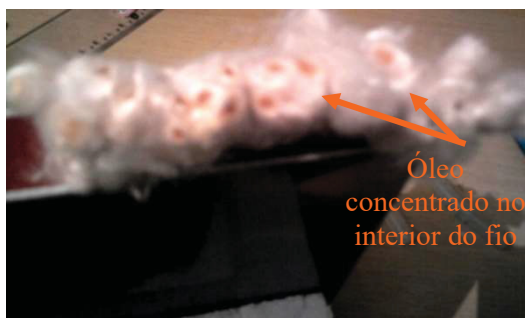
Figura 26 - Gráfico com a capacitância média na distância 5mm



Houve dificuldade em conter as placas em 5 mm de distância em função da espessura do tapete, o que refletiu nos resultados de paina /óleo/água e paina com óleo. A paina absorveu o óleo e expandiu, aumentando sua espessura. Por isso, foi proposto um sensor de placa única com eletrodos coplanares.

Como a paina tem uma alta capacidade de sorção de óleos, não houve resíduo de óleo nas placas, pois todo o óleo ficou no interior dos fios (Figura 27). É possível ver o óleo concentrado no meio dos fios, onde foi cortado e é possível visualizar as seções transversais dos fios.

Figura 27 - Concentração de óleo no interior dos fios de paina



A posição da paina entre as placas influenciou os valores (mais ao centro), nos ensaios só com paina e de paina com água na placa 1 (10 cm de lado) a 10 mm de distância entre as placas.

Mesmo a paina sendo hidrofóbica e a quantidade de água muito pequena, os resultados da capacitância foram os maiores.

Ensaio preliminares com o sensor de placas paralelas em meio dinâmico mostraram a dificuldade em manter a distância fixa entre as placas. Por isso, foi proposto um sensor de placas coplanares.

5.2 RESULTADOS DOS TESTES COM O SENSOR DE PLACA ÚNICA SUBMERSO VERTICALMENTE EM MEIO DINÂMICO

Os ensaios anteriores forneceram resultados iniciais que mostraram a primeira dificuldade: manter as placas com a distância constante entre elas. Essa dificuldade surgiu em ensaios estáticos o que gerou a necessidade de encontrar uma alternativa que além de resolver a utilização em meio estático, fosse possível aplicar em meio dinâmico (para futuras análises em soluções água com óleo e correnteza). Resultante de pesquisas anteriores e paralelas a esta, realizadas pelo mesmo grupo de pesquisa, foi idealizada esta placa única, com os eletrodos posicionados de forma interdigital e na presença de orifícios que possibilitaram a passagem do fluido.

Diferente dos ensaios anteriores que foi utilizada a paina em forma de tecido, nestes foi utilizada a fibra da paina na forma livre. Essa decisão foi tomada em função dos resultados anteriores (onde o óleo ficou concentrado no interior dos fios) e também para aproveitar a alta capacidade de sorção de óleo na forma livre já documentados (ANNUNCIADO, 2005; ANNUNCIADO et al., 2016).

Nestes ensaios foi necessário aguardar 5 minutos até que os valores se estabilizassem já nas primeiras análises. Como as primeiras análises foram realizadas com soluções de óleo em água e a agitação fez a solução virar uma emulsão, a demora na estabilização dos valores da capacitância se deve ao período necessário para a paina (*Chorisia speciosa*) limpar a água (fazer a sorção do óleo). Como foi necessário aguardar este período para estas análises, com o intuito de realizar de forma padronizada os testes, foi aguardado esse tempo inicial antes do início da coleta de dados para os ensaios com as outras substâncias.

5.2.1 Óleos

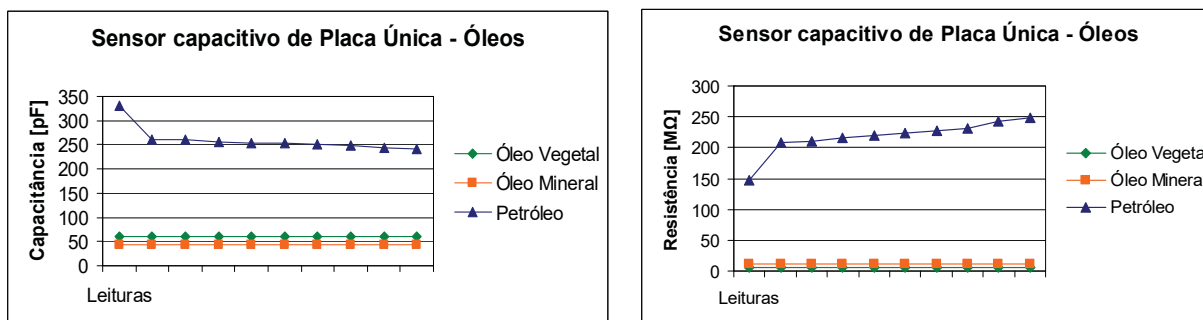
O óleo mineral teve as leituras com menor desvio padrão σ , enquanto que o petróleo teve o maior desvio padrão, talvez devido à pureza do óleo mineral (resultante do refino) em relação ao petróleo bruto. Na Tabela 2 é possível observar as leituras da capacitância e da resistência do sensor em cada um dos óleos, considerando 10 leituras, a média e o desvio padrão.

Tabela 2 - Sensor de Placa Única - Óleos: capacitância em pF e resistência em M Ω

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	σ	
Óleo Vegetal	Cp	59,5	59,48	59,47	59,45	59,44	59,42	59,4	59,39	59,38	59,38	59,43	0,044	pF
	Rp	6,093	6,093	6,094	6,091	6,089	6,092	6,091	6,091	6,091	6,089	6,091	0,002	M Ω
Óleo Mineral	Cp	43,04	43,01	43,01	43,01	43,01	43	43	43	43	43,01	43,01	0,012	pF
	Rp	11,64	11,67	11,67	11,67	11,67	11,68	11,68	11,68	11,68	11,68	11,67	0,013	M Ω
Petróleo	Cp	330,9	261,7	259,8	257	254,2	252,9	250,6	247,7	243	240,9	259,9	25,87	pF
	Rp	146,3	208	211	215,9	220,4	222,7	227,5	231,8	242,7	247,7	217,4	28,06	M Ω

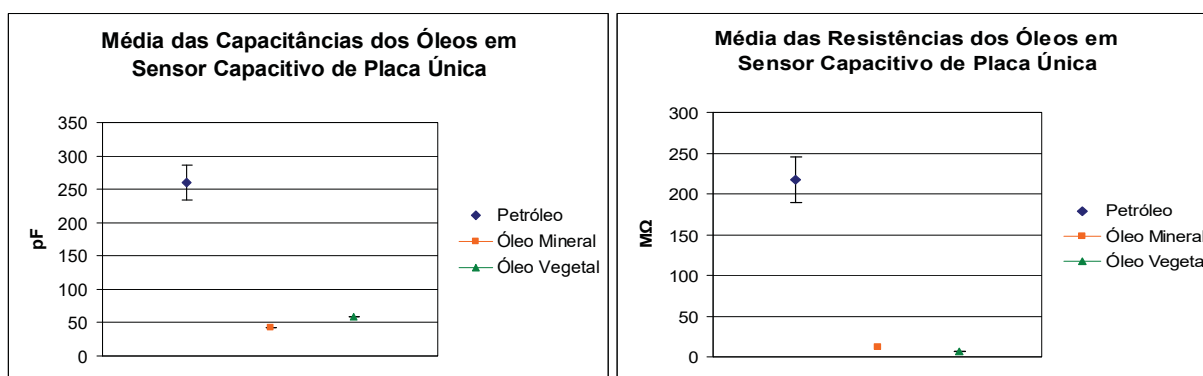
Os resultados para as leituras de capacitância e resistência dos óleos vegetal e mineral apresentaram uma maior estabilidade nos resultados comparado aos resultados obtidos com petróleo (Figura 28).

Figura 28 - Capacitância e Resistência nas 10 leituras



Considerando as 10 leituras foram calculados a média e o desvio padrão, temos a representação das capacitâncias para os óleos na Figura 29. Inclusive o desvio padrão para a leitura nos ensaios do petróleo foi bem maior em comparação com os outros óleos.

Figura 29 - Capacitância média e Resistência média com seus respectivos desvios padrão



5.2.2 Águas

Para água destilada a faixa da unidade da capacitância ficou em nF e da resistência em kΩ enquanto que para a água do mar natural ficou em μF para a capacitância e de Ω para a resistência. Porém, devido a condutividade da água do mar, e pelo fato dos contatos não estarem isolados, o modelo de circuito com resistência em paralelo não deve ser adequado, portanto os valores fornecidos de capacitância e resistência não correspondem aos valores reais. Mas, mesmo assim, as leituras do equipamento foram registradas e plotadas para se realizar comparação com os experimentos realizados com água destilada.

5.2.3 Óleo vegetal em água

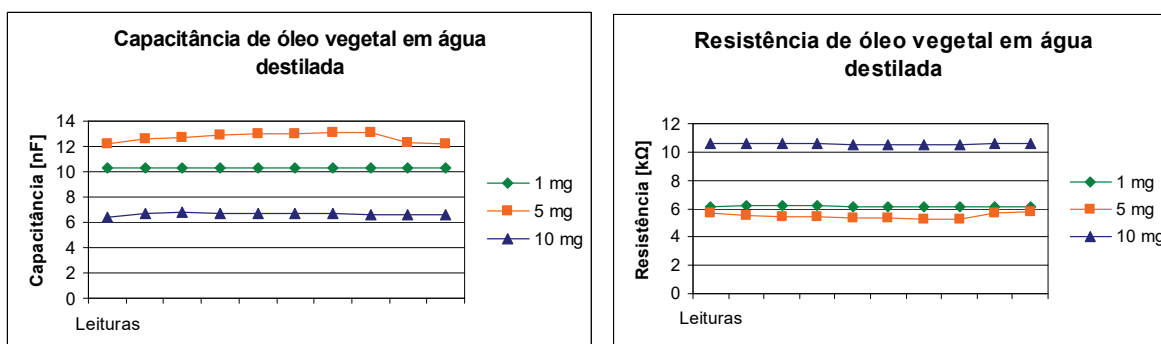
Para o óleo vegetal em água destilada, os valores obtidos para a capacitância ficaram na faixa dos nF e da resistência na faixa dos k Ω (Tabela 3). Foram analisados para 3 concentrações.

Tabela 3 - Capacitância e resistência de óleo vegetal em água destilada

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	σ	
1 mg	Cp	10,3	10,29	10,27	10,29	10,31	10,31	10,33	10,34	10,34	10,34	10,31	0,026	nF
	Rp	6,173	6,18	6,184	6,177	6,169	6,164	6,138	6,126	6,13	6,135	6,158	0,023	k Ω
5 mg	Cp	12,18	12,61	12,75	12,95	12,99	12,99	13,12	13,1	12,28	12,17	12,71	0,381	nF
	Rp	5,707	5,553	5,445	5,408	5,375	5,376	5,273	5,267	5,658	5,811	5,487	0,187	k Ω
10 mg	Cp	6,391	6,663	6,775	6,68	6,682	6,74	6,686	6,634	6,609	6,552	6,641	0,108	nF
	Rp	10,62	10,6	10,57	10,57	10,55	10,47	10,5	10,55	10,57	10,61	10,56	0,048	k Ω

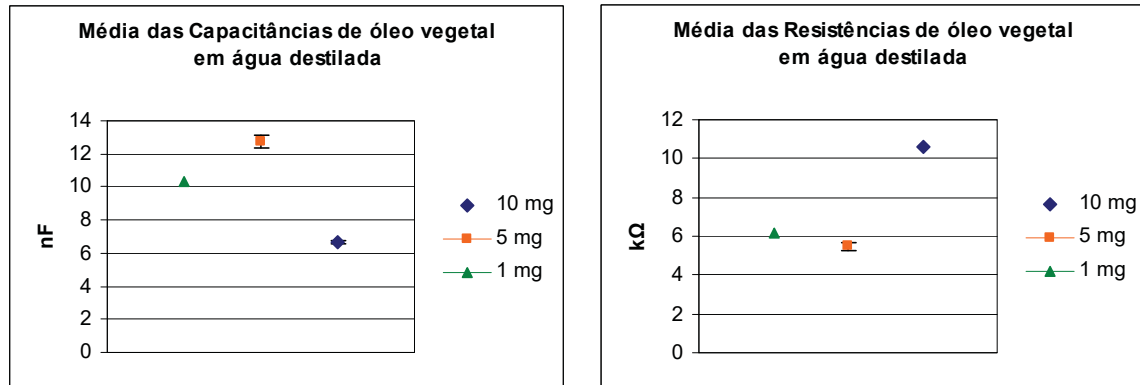
Com o aumento da concentração de óleo houve redução da capacitância (como a paina é hidrofóbica e oleofílica, ela atrai as partículas de óleo influenciando nas leituras de variação da capacitância). É possível verificar isso na Figura 30.

Figura 30 - Capacitância e resistência nas 10 leituras de óleo vegetal em água destilada



Na Figura 31 temos a representação do valor médio e desvio padrão da capacitância e da resistência para óleo vegetal e água destilada.

Figura 31 - Média e desvio padrão: capacitância e resistência de óleo vegetal em água destilada



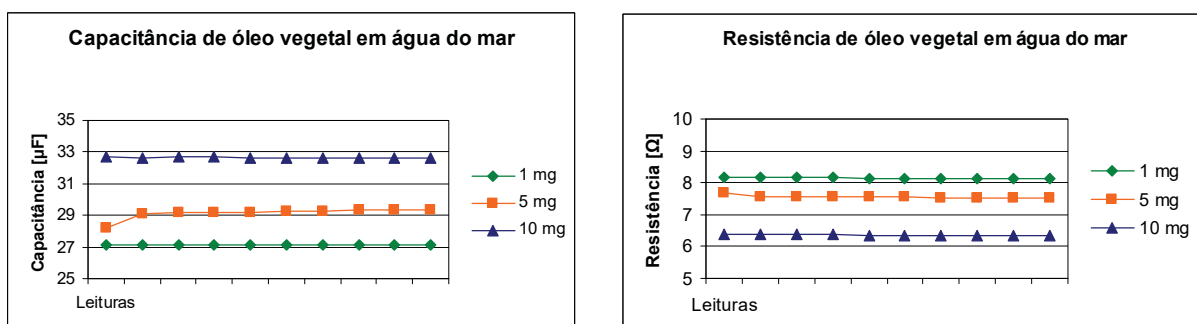
Para o óleo vegetal em água do mar natural a unidade da capacitância ficou na faixa dos μF e a resistência em Ω (Tabela 4). Conforme informado na seção anterior, estes valores de capacitância e resistência não correspondem aos valores reais, mas sim a valores correspondentes ao modelo capacitor/resistor em paralelo. O valor medido da impedância complexa (resistência e reatância) pode ser obtido a partir da conversão conforme a Equação 9.

Tabela 4 - Capacitância e resistência de óleo vegetal em água do mar

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Σ	
1 mg	Cp	27,11	27,13	27,14	27,15	27,15	27,17	27,16	27,15	27,15	27,15	27,14	0,016	μF
	Rp	8,18	8,165	8,157	8,151	8,141	8,142	8,141	8,139	8,135	8,129	8,148	0,015	Ω
5 mg	Cp	28,24	29,1	29,15	29,17	29,2	29,25	29,29	29,32	29,36	29,38	29,15	0,333	μF
	Rp	7,69	7,56	7,561	7,555	7,549	7,541	7,532	7,522	7,511	7,505	7,553	0,052	Ω
10 mg	Cp	32,67	32,65	32,68	32,67	32,66	32,63	32,65	32,64	32,64	32,63	32,65	0,017	μF
	Rp	6,37	6,373	6,369	6,365	6,361	6,35	6,347	6,345	6,341	6,341	6,356	0,013	Ω

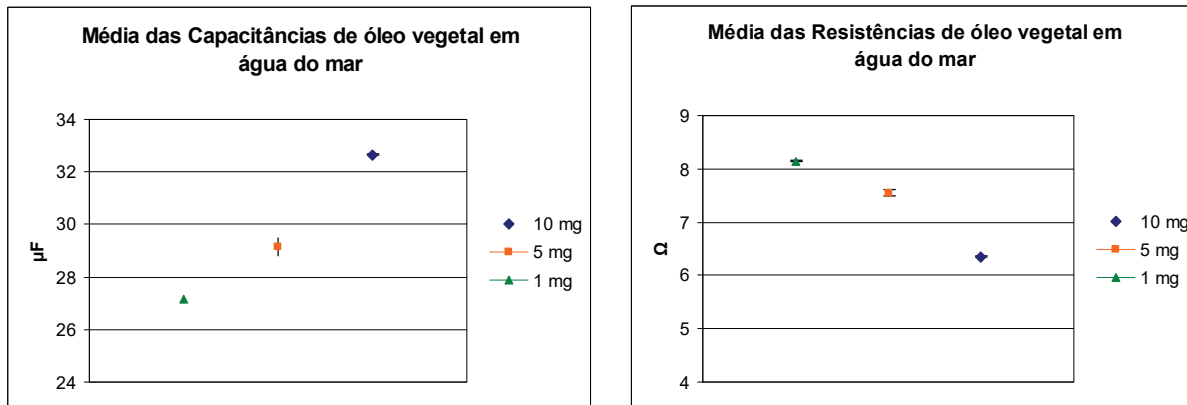
A Figura 32 mostra os valores de capacitância e resistência obtidos nas leituras dos ensaios com óleo vegetal em água do mar natural. Na Figura 33 temos a representação dos valores médios e o desvio padrão.

Figura 32 - Capacitância e resistência de óleo vegetal em água do mar



O valor médio das capacitâncias aumentou com o aumento da concentração de óleo (Figura 33).

Figura 33 - Média e desvio padrão da capacitância e resistência de óleo vegetal em água do mar



5.2.4 Óleo Mineral em água

Para o óleo mineral em água destilada a unidade da capacitância ficou na faixa dos nF e a resistência na faixa dos kΩ (Tabela 5):

Tabela 5 - Capacitância e resistência de óleo mineral em água destilada

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	Σ	
1 mg	Cp	29,77	29,81	29,79	29,82	29,78	29,72	29,91	30,04	30,1	30,29	29,9	0,182	nF
	Rp	2,097	2,102	2,106	2,107	2,113	2,119	2,107	2,1	2,094	2,086	2,103	0,01	kΩ
2 mg	Cp	26,42	25,66	25,17	24,63	23,8	23,62	23,09	22,92	22,15	21,73	23,92	1,532	nF
	Rp	2,783	2,841	2,906	3,043	3,077	3,097	3,181	3,206	3,334	3,414	3,088	0,205	kΩ
4 mg	Cp	18,62	18,38	18,41	18,42	18,35	18,29	18,23	18,1	18,06	18,06	18,29	0,183	nF
	Rp	4,784	4,875	4,881	4,89	4,94	4,977	5,016	5,078	5,112	5,123	4,968	0,114	kΩ

A Figura 34 mostra os valores de capacitância e resistência obtidos nas leituras dos ensaios com óleo mineral em água destilada. Na Figura 35 temos a representação dos valores médios e o desvio padrão.

Figura 34 - Capacitância e resistência de óleo mineral em água destilada

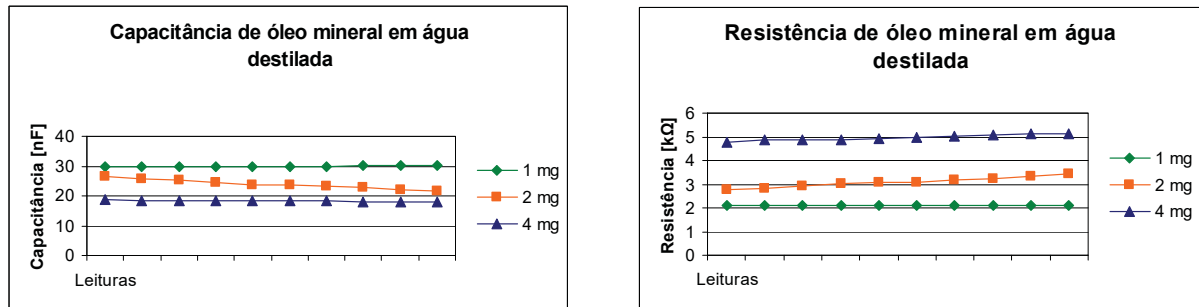
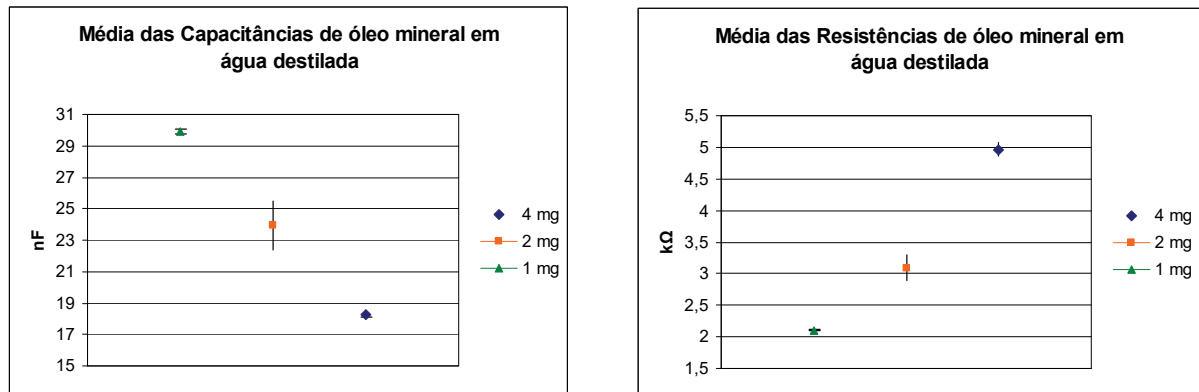


Figura 35 - Média e desvio padrão da capacitância e da resistência de óleo mineral em água destilada



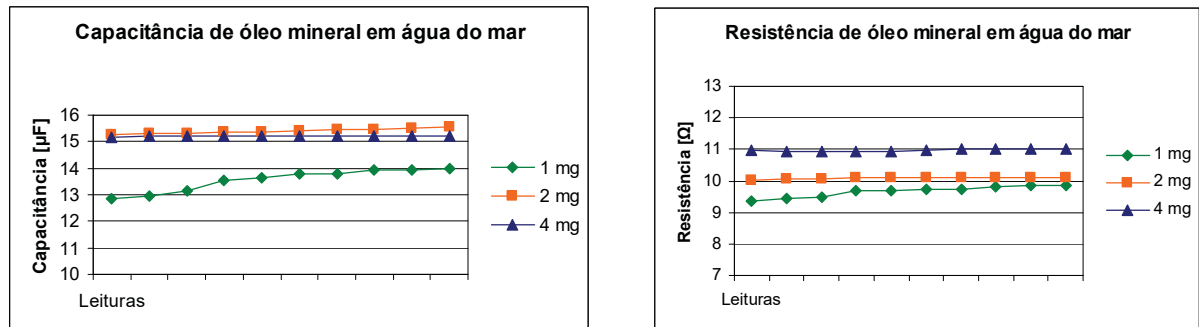
Para o óleo mineral em água do mar natural a unidade dos valores da capacitância no modelo paralelo ficou na faixa dos μF e a resistência em Ω (Tabela 6).

Tabela 6 - Capacitância e resistência de óleo mineral em água do mar

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	σ	
1 mg	Cp	12,88	12,97	13,15	13,56	13,62	13,78	13,81	13,92	13,94	13,97	13,56	0,414	μF
	Rp	9,379	9,44	9,484	9,686	9,693	9,732	9,749	9,807	9,84	9,848	9,666	0,171	Ω
2 mg	Cp	15,25	15,29	15,3	15,35	15,37	15,39	15,44	15,48	15,5	15,55	15,39	0,099	μF
	Rp	10,04	10,06	10,07	10,09	10,1	10,09	10,09	10,1	10,1	10,12	10,08	0,023	Ω
4 mg	Cp	15,19	15,21	15,21	15,22	15,24	15,23	15,21	15,21	15,22	15,21	15,22	0,014	μF
	Rp	10,97	10,94	10,94	10,94	10,94	10,98	11,00	11,00	11,00	11,02	10,97	0,03	Ω

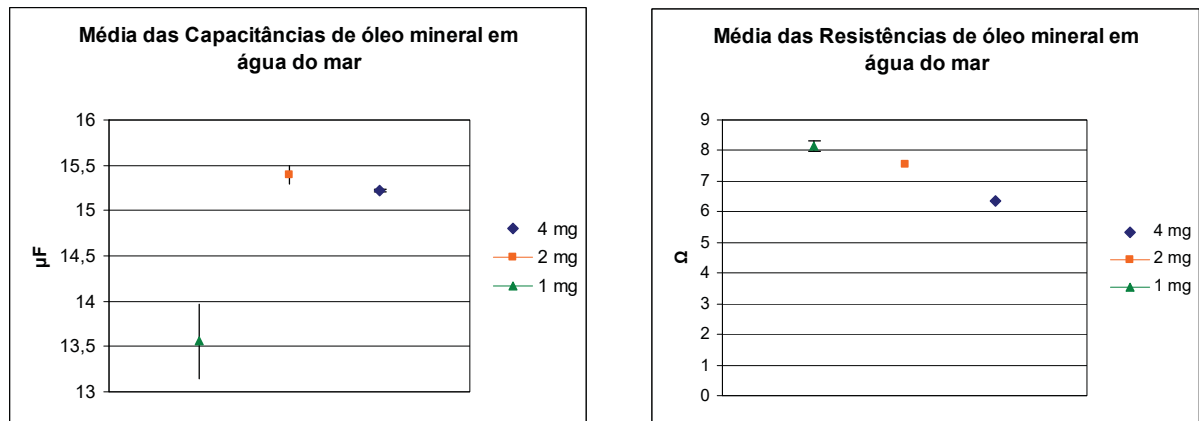
A Figura 36 mostra os valores de capacitância e resistência obtidos nas leituras dos ensaios com óleo mineral em água do mar natural. Na Figura 37 temos a representação dos valores médios e o desvio padrão.

Figura 36 - Capacitância e resistência de óleo mineral em água do mar



Os valores médios para a capacitância do óleo mineral em água do mar natural não correspondem aos ensaios anteriores, onde ocorria um aumento na capacitância conforme o aumento da concentração (Figura 37). Isso se reflete no valor médio para 4 mg de óleo ser inferior a 2 mg de óleo. Junto com essa observação dos dados foi possível observar visualmente a corrosão do sensor, da superfície da placa e das conexões dos cabos. Após esses ensaios foi necessário confeccionar uma nova placa.

Figura 37 - Média e desvio padrão da capacitância e da resistência de óleo mineral em água do mar



5.2.5 Petróleo em água

Para o Petróleo em água destilada, os valores da capacitância ficaram em nF e da resistência é Ω (Tabela 7).

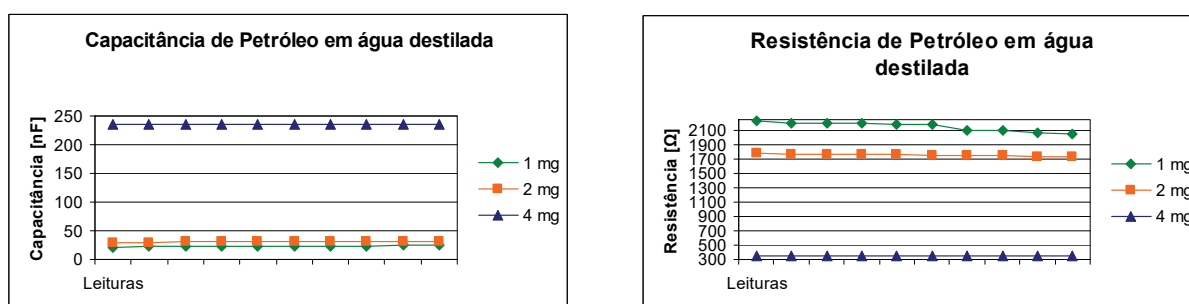
Tabela 7 - Capacitância e resistência de petróleo em água destilada

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	σ	
1 mg	Cp	21,7	22,2	22,2	22,3	22,4	22,5	22,5	23,5	24	24,4	22,77	0,872	nF
	Rp	2241	2205	2198	2193	2186	2181	2103	2099	2072	2050	2153	65.54	Ω

2 mg	Cp	30	30,1	30,2	30,3	30,3	30,5	30,6	30,7	31,1	31,1	30,49	0,378	nF
	Rp	1777	1771	1768	1766	1763	1756	1752	1747	1731	1731	1756	15,85	Ω
4 mg	Cp	236	236	235	235	235	235	235	235	235	234	235,1	0,452	nF
	Rp	358	357	357	357	357	357	357	357	357	357	357,1	0,212	Ω

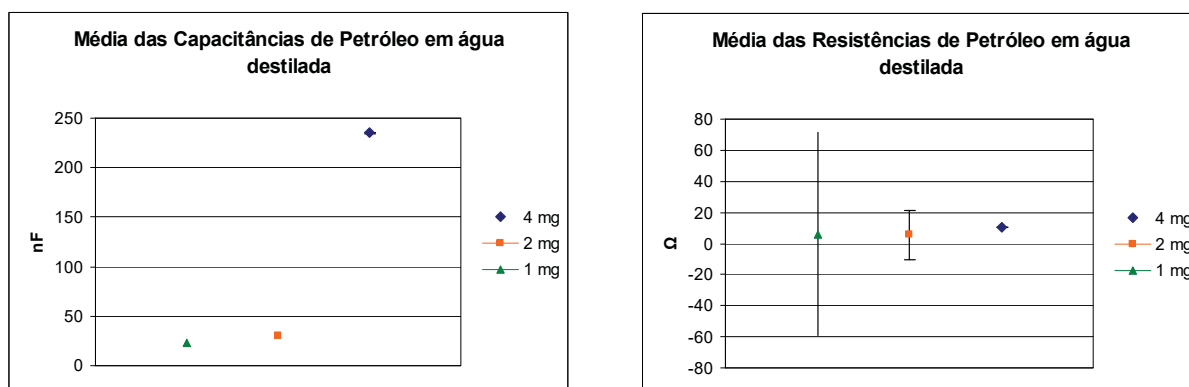
A Figura 38 mostra os valores de capacitância e resistência obtidos nas leituras dos ensaios com petróleo em água destilada.

Figura 38 - Capacitância e resistência de petróleo em água destilada



Na Figura 39 temos a representação dos valores médios e o desvio padrão. Houve um aumento substancial dos valores de capacitância da concentração de 2 mg para 4 mg de óleo, ao contrário do esperado, possivelmente devido a problemas de posicionamento do sensor. Na seção seguinte será feita uma análise mais detalhada da variação do posicionamento.

Figura 39 - Média e desvio padrão da capacitância e resistência de petróleo em água destilada



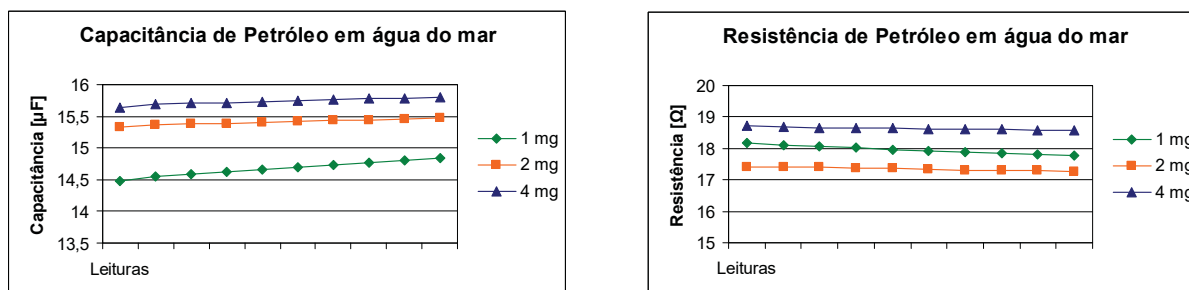
Para o Petróleo em água do mar natural a unidade da capacitância foi medida em μF e da resistência em Ω (Tabela 8), pelo modelo paralelo. Nos resultados deste ensaio a presença da água do mar, sua composição com eletrólitos fez com que houvesse pouca variação dos valores da capacitância para essas concentrações de petróleo.

Tabela 8 - Capacitância e resistência de petróleo em água do mar natural

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Média	σ	
1 mg	Cp	14,48	14,56	14,59	14,63	14,67	14,7	14,74	14,77	14,81	14,84	14,68	0,115	μF
	Rp	18,18	18,1	18,06	18,01	17,97	17,93	17,89	17,85	17,81	17,78	17,96	0,13	Ω
2 mg	Cp	15,33	15,37	15,38	15,39	15,4	15,42	15,43	15,44	15,46	15,47	15,41	0,043	μF
	Rp	17,41	17,4	17,39	17,38	17,36	17,35	17,31	17,3	17,29	17,28	17,35	0,05	Ω
4 mg	Cp	15,64	15,69	15,71	15,72	15,73	15,75	15,76	15,78	15,79	15,8	15,74	0,048	μF
	Rp	18,71	18,68	18,67	18,66	18,64	18,63	18,62	18,6	18,59	18,58	18,64	0,043	Ω

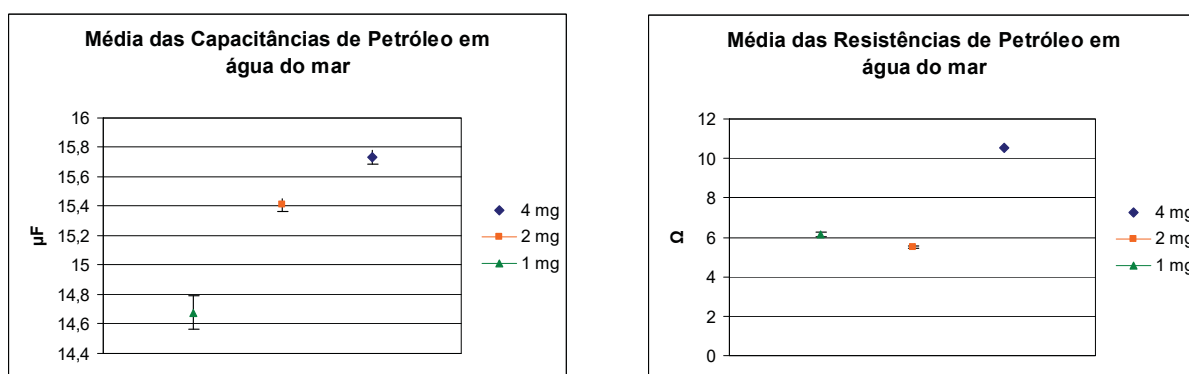
A Figura 40 mostra os valores de capacitância e resistência obtidos nas leituras dos ensaios com petróleo em água do mar natural.

Figura 40 - Capacitância e resistência do petróleo em água do mar natural



Na Figura 41 temos a representação dos valores médios e o desvio padrão.

Figura 41 - Média e desvio padrão da capacitância e da resistência do petróleo em água do mar



A placa utilizada nestes ensaios com petróleo e água do mar ficou corroída mais rapidamente do que nos ensaios anteriores. Foi necessário a confecção de novas placas.

5.3 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO POSICIONAMENTO DO SENSOR

Foram realizados diversos ensaios para avaliar como o posicionamento do sensor afeta processo de detecção do óleo na água.

Os gráficos seguem a nomenclatura de Posição 1, Posição 2, Posição 3, Posição 4 e Posição 5 conforme a disposição da placa e da paina (*Chorisia speciosa*) descrita na metodologia (Figura 23).

Os dados destes ensaios foram mensurados durante 10 minutos, com intervalo de coleta de 30 segundos para que fosse verificado a relação do tempo com a variação da capacitância.

Inicialmente foram coletados também os dados de leitura da resistência, mas a leitura da capacitância foi o foco devido à facilidade operacional.

Não foi realizado este ensaio com petróleo para economizar a matéria-prima para os futuros ensaios de água e óleo.

Nos ensaios anteriores não foram realizados testes usando a água do mar artificial em função de dificuldades logísticas, dificuldade para obter a água deionizada e ter os compostos necessários para elaboração da água do mar artificial segundo a norma ASTM D1141- 98. Algumas placas ficaram corroídas. Estas placas foram lixadas para retirada do óxido e foi aplicado verniz. Também foi confeccionada outra placa que foi envernizada antes de sua utilização.

Os dados seriam apresentados em um mesmo gráfico para cada fluido. Porém, analisando os resultados do desvio padrão se fez necessário apresentar um gráfico para cada posição de uma mesma substância, para que as faixas não ficassem sobrepostas.

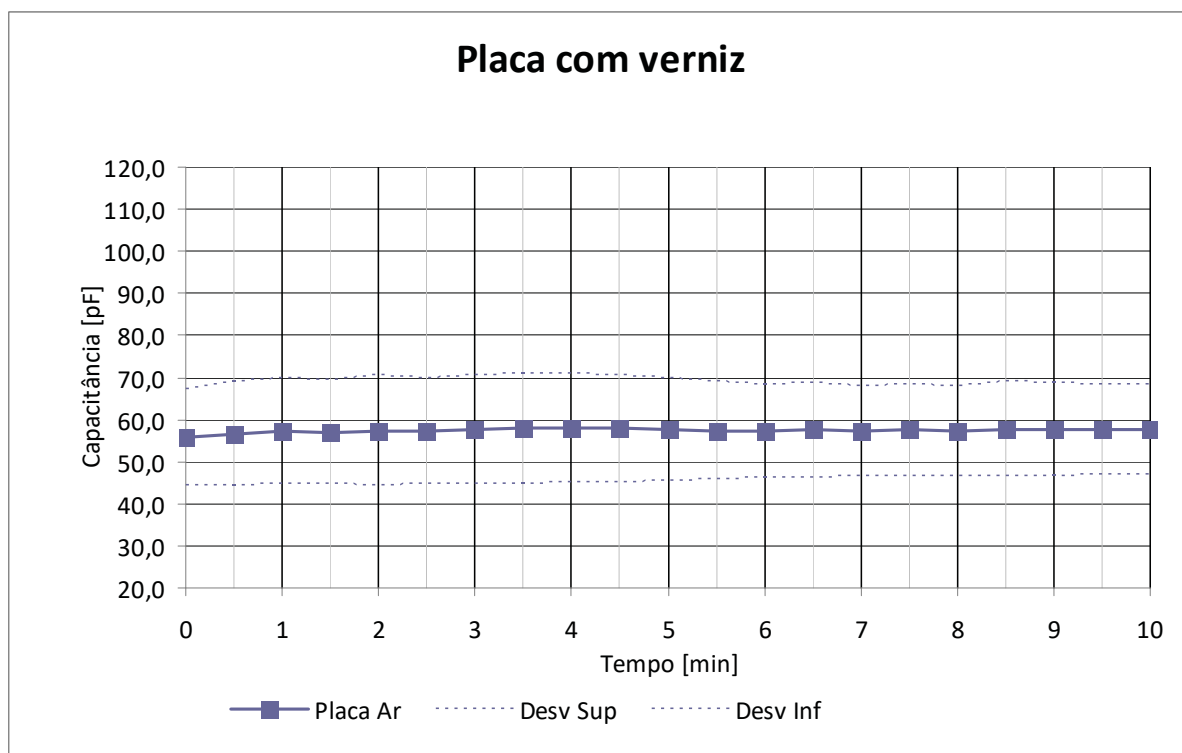
5.3.1 Placa livre

Foram coletadas as leituras da variação da capacitância para a placa com paina livre, sem nenhuma solução água ou óleo, só ar. Como não há solução líquida para inserir a placa, não foi necessário medir as 5 posições.

A Figura 42 mostra os valores médios da capacitância para cada minuto da placa com verniz no ar. Estão representadas também as curvas do desvio padrão superior e do desvio padrão inferior.

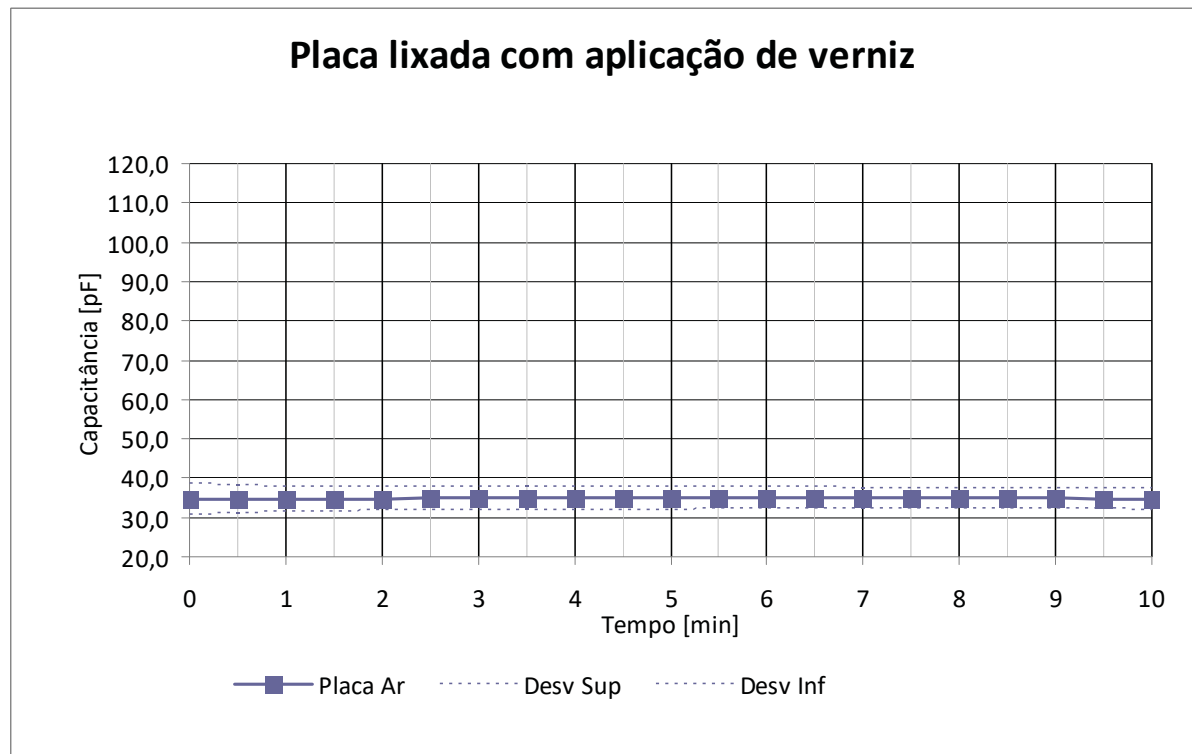
Esta é uma placa nova onde foi aplicado verniz transparente.

Figura 42 -Capacitância da placa com verniz no ar



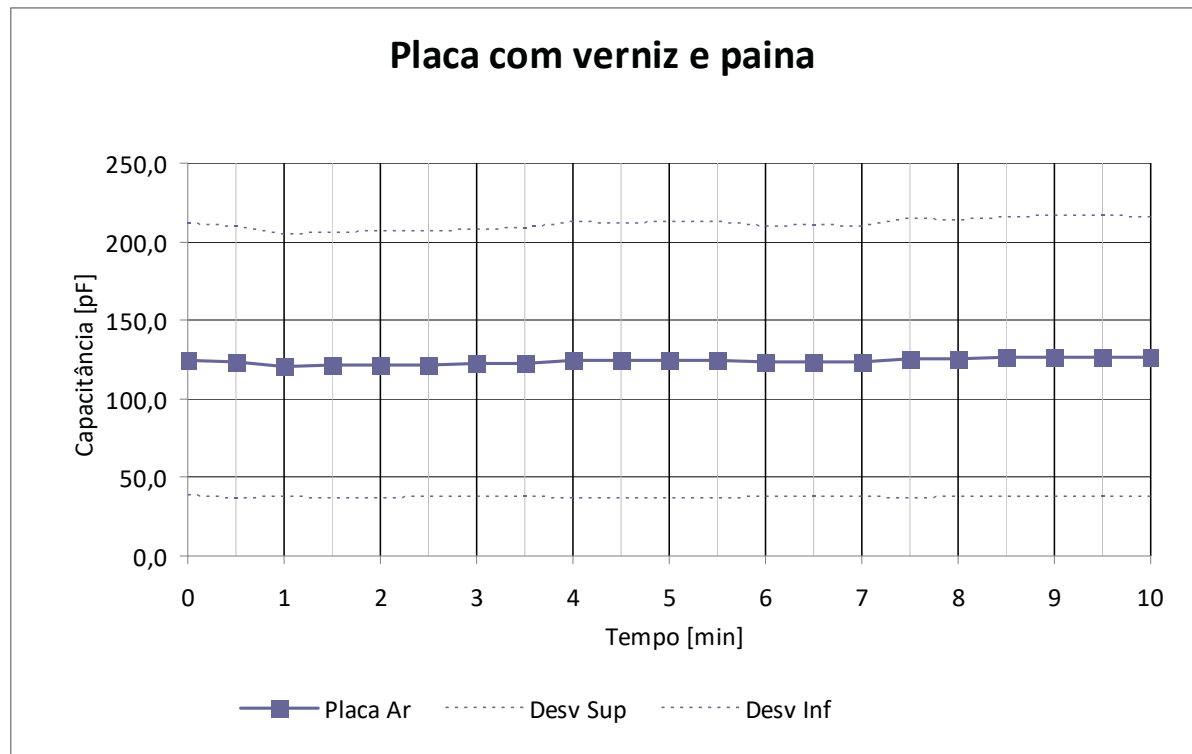
A placa lixada com aplicação de verniz, é uma placa que sofreu desgaste nos ensaios anteriores. Foi lixada de forma a expor a trilha de cobre que forma os eletrodos e foi finalizada com aplicação de verniz transparente (Figura 43).

Figura 43 - Capacitância da placa lixada com aplicação do verniz



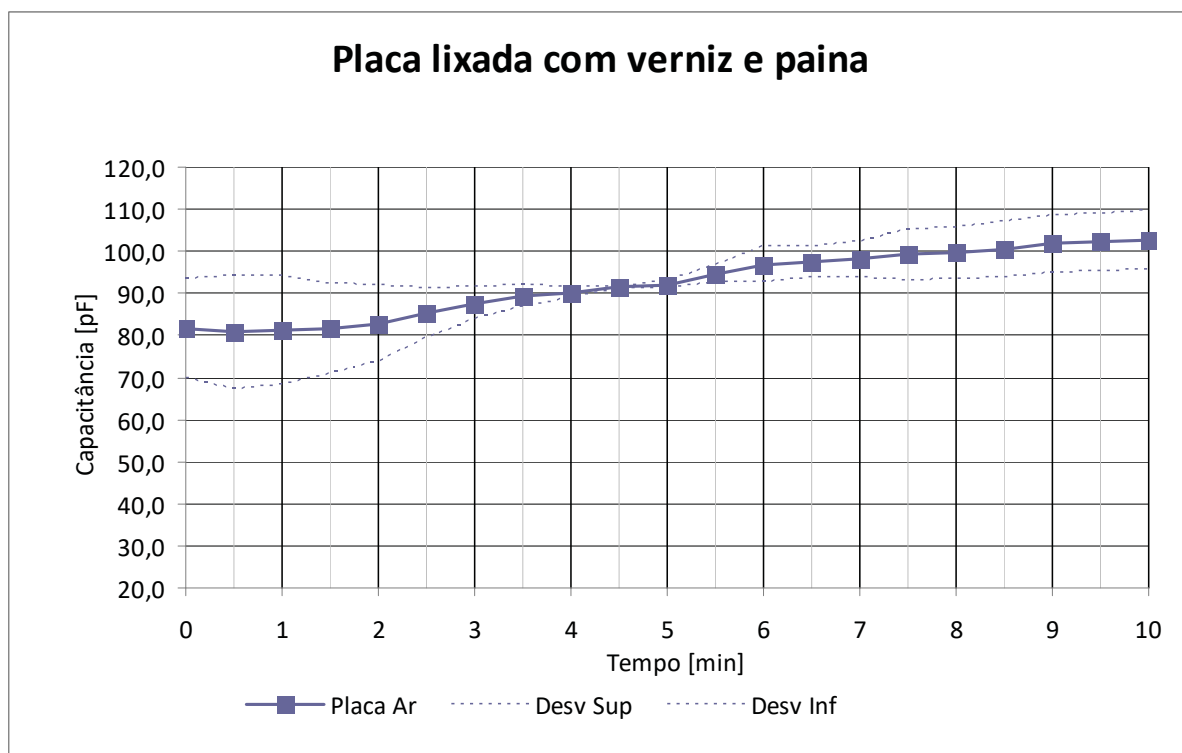
Dos valores para capacitância da placa com verniz e paina, houve um aumento da variação da capacitância (Figura 44). Ou seja, a presença da paina alterou de 55 pF para em média 125 pF.

Figura 44 - Capacitância da com verniz e com paina



Também ocorreu aumento da capacitância na placa com verniz com a presença da paina. Aumentou de 35 pF para valores maiores que 80 pF. Não houve estabilidade dos valores da capacitância na presença da paina (Figura 45).

Figura 45 - Capacitância da placa que foi lixada, aplicado verniz e com paina



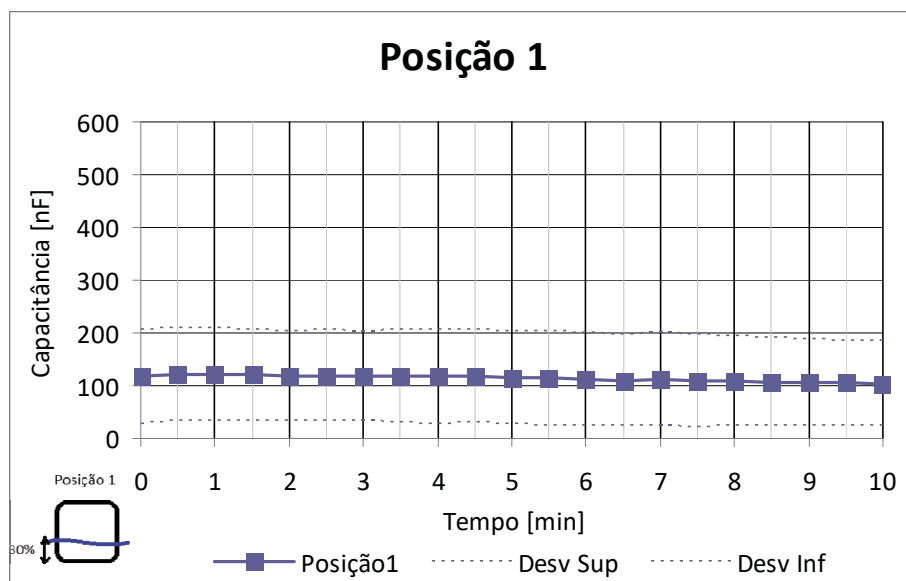
Considerando cada curva formada pela média da capacitância (eixo vertical) pelo tempo (eixo horizontal). Todas as leituras para as placas no ar, sem imersão em soluções aquosas, ficaram na faixa de pF. Mas para cada caso temos um valor inicial e valores médios diferentes.

Em função da instabilidade nos valores da capacitância para a placa lixada com paina, foi descartado o uso desse tipo de placa para os ensaios seguintes. Lembrando que esta placa foi lixada e aplicado verniz após ter sofrido corrosão nos ensaios iniciais em água do mar. O que reforça a necessidade da preparação das placas inicialmente, não só visando reduzir a corrosão, mas possíveis infiltrações de água nas conexões com os cabos.

5.3.2 Água destilada

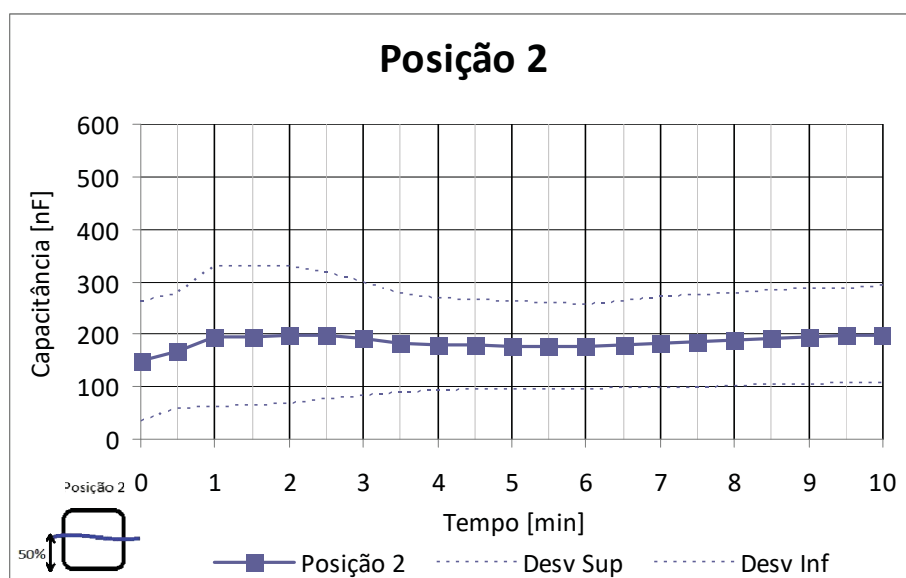
A Figura 46 apresenta os resultados para a média das leituras do sensor de placa única, com paina, disposto na posição 1 (placa na vertical e superfície da água na altura de 1/3 da altura da placa).

Figura 46 - Capacitância na água destilada com a placa na vertical e superfície da água na altura de 1/3 da altura da placa



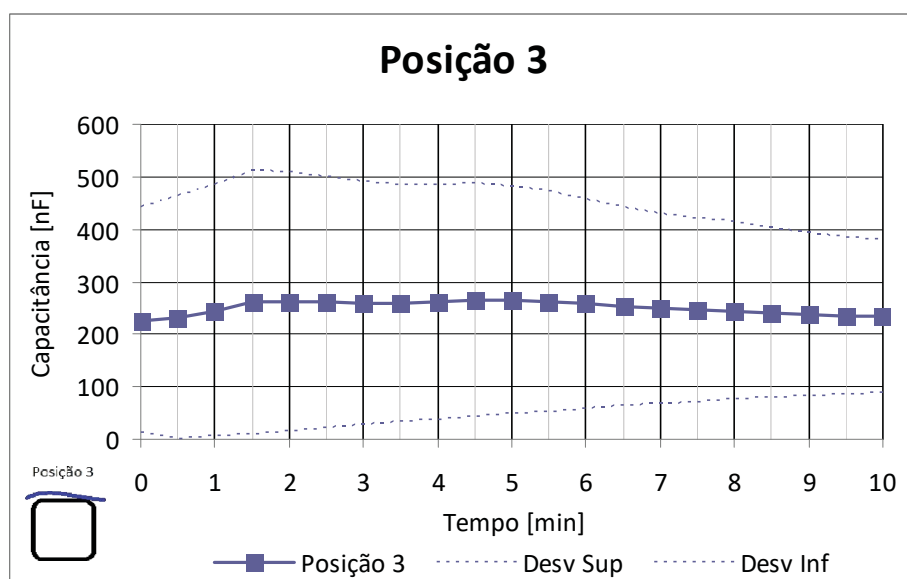
Na Figura 47 temos a representação do valor médio das capacitâncias nos primeiros 10 minutos e o respectivo desvio padrão para cada ponto, para a placa com paina na posição vertical submersa na água destilada até a metade da altura da placa.

Figura 47 - Capacitância na água destilada com a placa na vertical submersa 50 % da sua altura



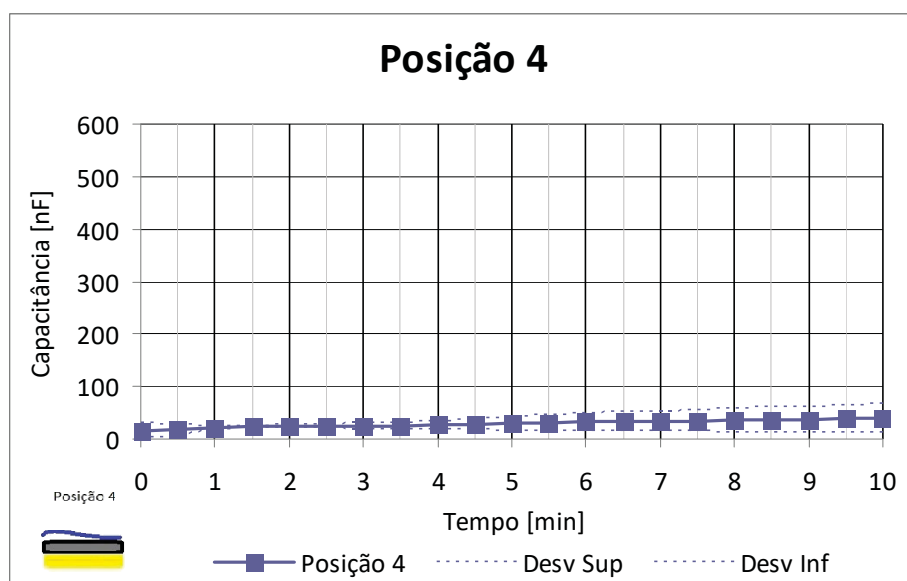
Os valores da capacitância para a placa com paina na vertical totalmente submersa na água destilada estão representados na Figura 48.

Figura 48 - Capacitância na água destilada da placa na vertical totalmente submersa



Por mais que o desvio padrão tenha sido menor na posição 4 (horizontal com a paina virada para baixo), os valores da capacitância ficaram distantes dos outros ensaios (Figura 49). Como a placa está mais próxima da superfície, onde fica o filme de óleo, acaba se tornando uma barreira física dificultando o contato da paina com o óleo. Isso ocorreu mesmo com a existência dos orifícios na placa.

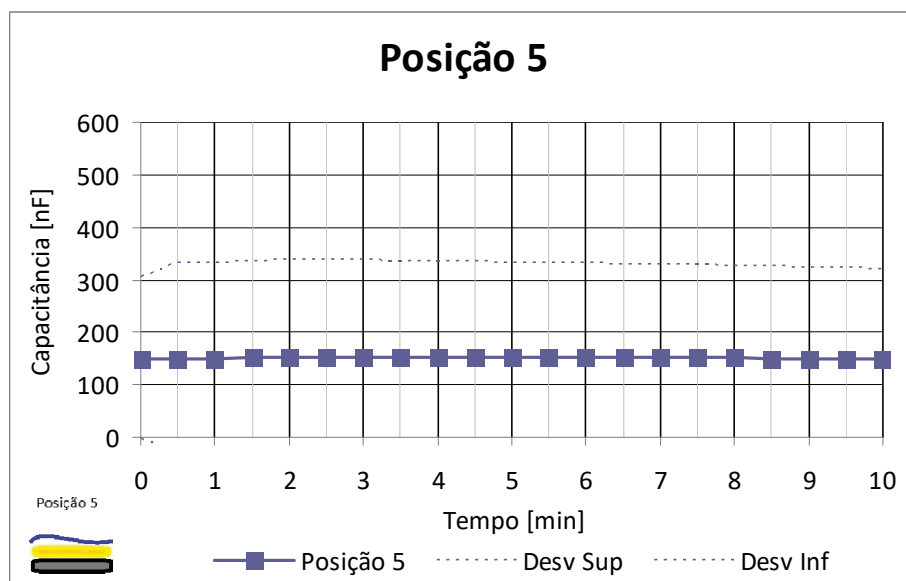
Figura 49 - Capacitância na água destilada da placa na horizontal com a paina virada para baixo



Os valores médios da capacitância para os ensaios realizados com a placa com paina na horizontal (Figura 50), com a paina para cima apresentaram os valores

mais estáveis com o menor tempo (em relação às outras posições) e com valores significativos. Isso ocorre principalmente pela posição da paina próxima a superfície da solução aquosa, facilitando o contato da paina com o óleo e assim contribuindo para sorção do óleo.

Figura 50 - Capacitância na água destilada com o sensor na horizontal com a paina para cima

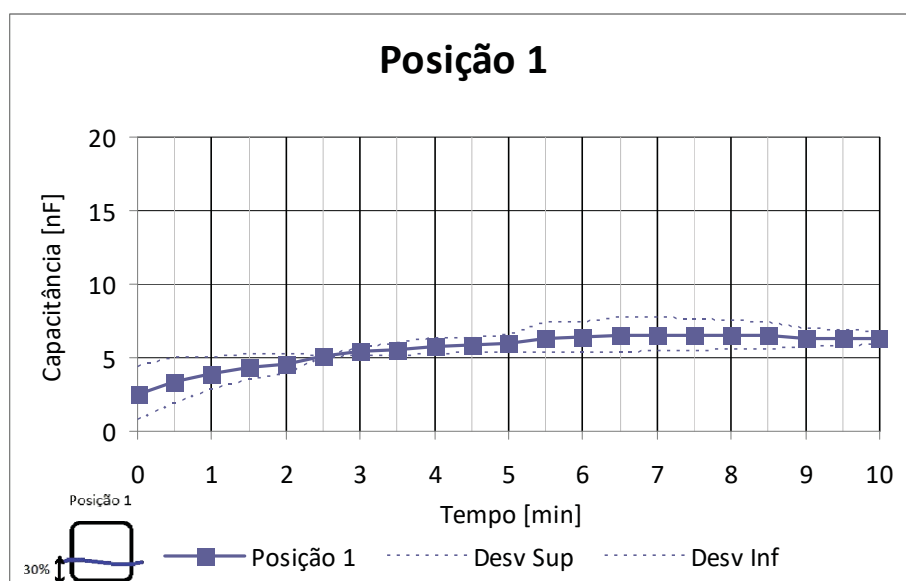


Ou seja, nesta posição é possível ter uma resposta mais estável em menor tempo. O que é muito bom quando pensamos na aplicação futura do sensor para localizar possíveis acidentes futuros e assim contribuir na rapidez de ações de remediação.

5.3.3 Água do mar natural

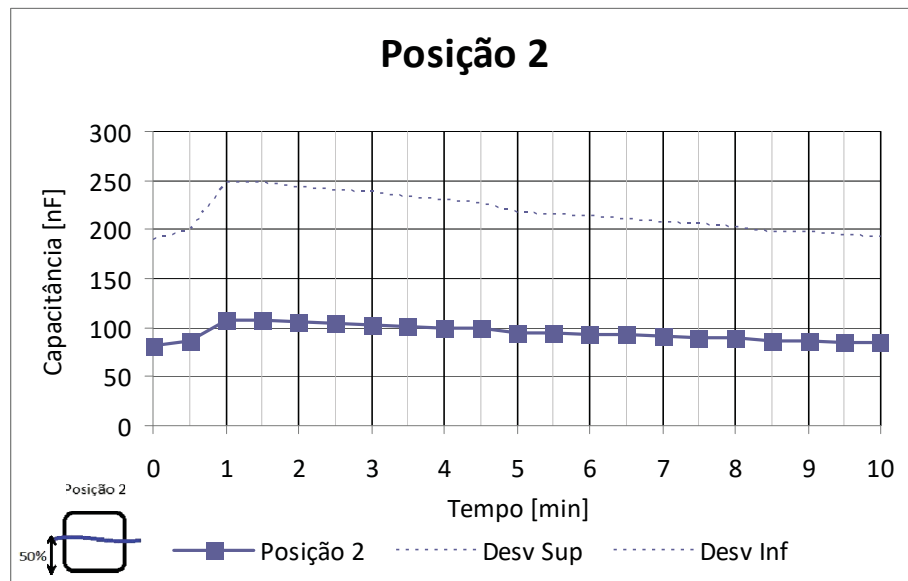
Na Figura 51 é possível perceber que os valores demoraram para se estabilizar para a Posição 1, para a placa em água do mar natural.

Figura 51 - Capacitância da placa na vertical submersa em 30% de sua altura em água do mar natural



Na Figura 52 é possível notar que os valores se estabilizam após 8 minutos para a placa com paina na vertical submersa em água do mar natural até a metade da altura da placa. Essa demora na estabilização dos valores pode ser devido à posição da paina, que tinha uma pequena parte em contato com o óleo da superfície. Veja que após um minuto a água do mar preencheu alguns espaços vazios entre a placa e a paina. Aos poucos o óleo foi sorvido pela paina e expulsando a água do mar (que por sua composição apresenta uma capacitância superior a do óleo).

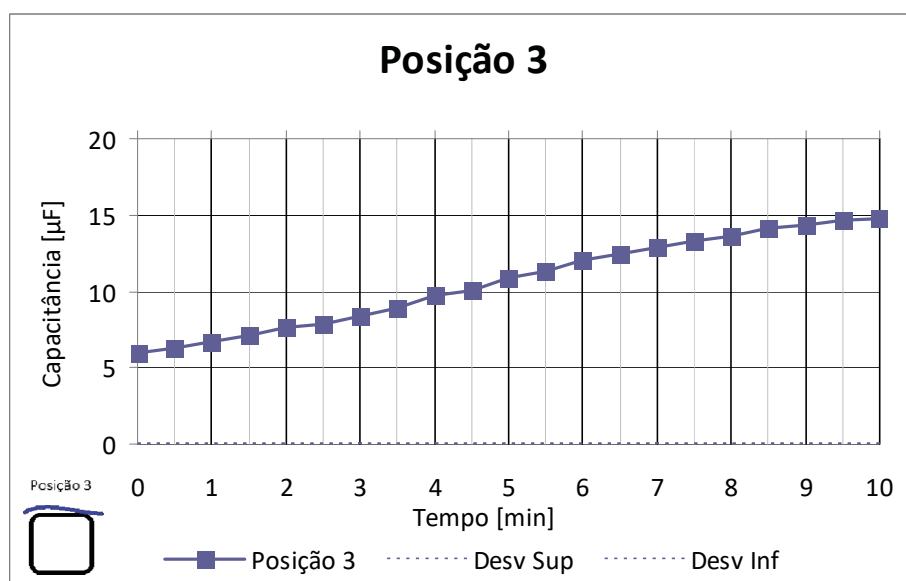
Figura 52 - Capacitância em água do mar natural com a placa na vertical submersa em 50% de sua altura



Após 10 minutos na Posição 2 o valor da capacitância ficou em 84 nF. Os valores permaneceram em nF para a Posição 1 e Posição 2, nas demais posições os valores da capacitância (do modelo de circuito em paralelo) permaneceram na faixa dos μF .

Não é possível afirmar que os valores médios da capacitância se estabilizaram em 10 minutos, para a placa com paina totalmente submersa verticalmente em água do mar natural (Figura 53).

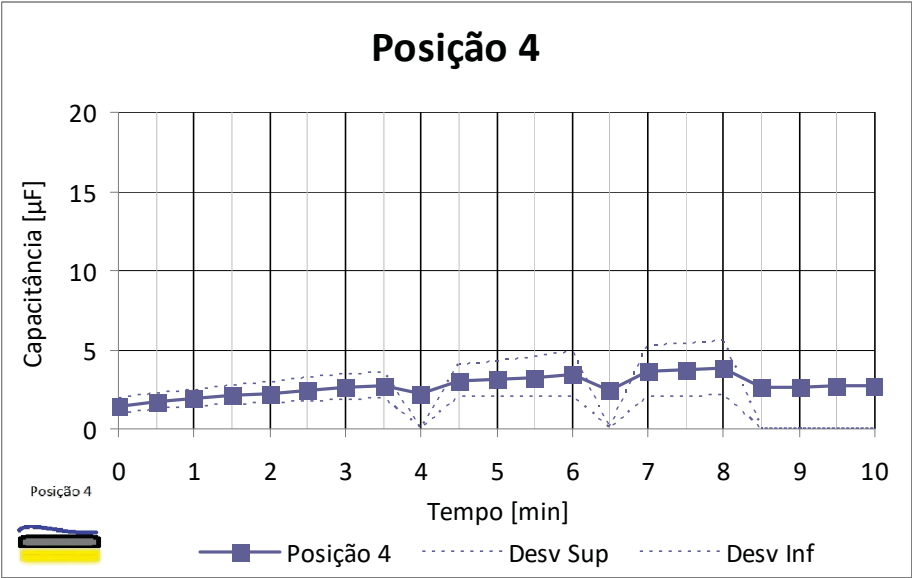
Figura 53 - Capacitância em água do mar natural na vertical totalmente submersa



Esses resultados instáveis para esta posição podem ser resultantes da hidrofobicidade da paina, que repele a água e acabou se movimentando para a superfície. De forma que ao final do ensaio nessa posição, houve um deslocamento da paina, porém na água do mar a variação da capacitância se destaca pela composição da água, que altera significativamente os valores. Por isso os resultados formam uma curva crescente, pois com o passar do tempo a paina se desloca cada vez mais para a superfície e expõe a placa que fica diretamente em contato com a água do mar.

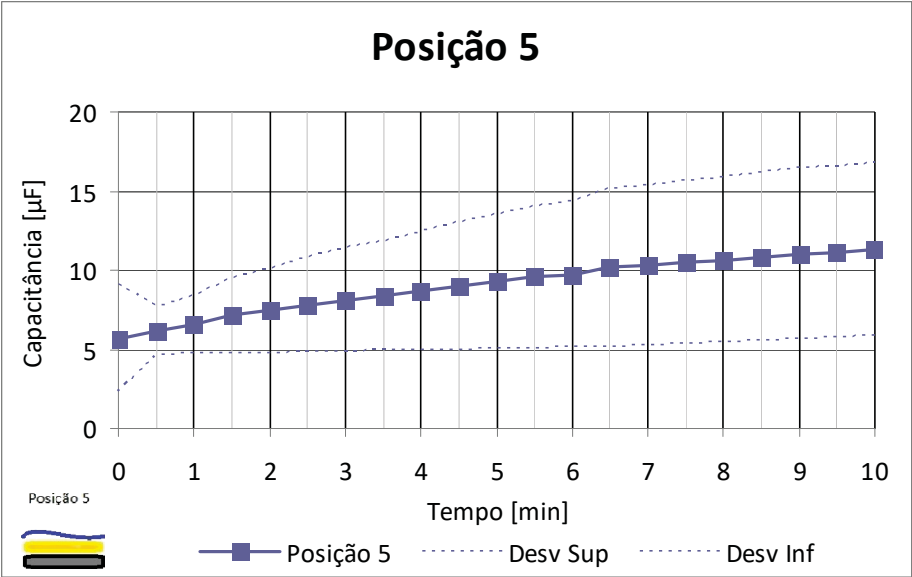
Na Figura 54 consta a representação da capacitância média para a placa na horizontal com a paina para baixo. Após os 8 minutos os valores se estabilizaram, mais uma vez é possível observar que esses valores se devem ao fato da placa inibir o contato da paina com o óleo.

Figura 54 - Capacitância na água do mar natural, a placa na horizontal com a paina virada para baixo



Para a posição 5, com a placa na horizontal com a paina (*Chorisia speciosa*) para cima os valores se estabilizaram após 8 minutos (Figura 55).

Figura 55 - Capacitância na água do mar natural com a placa na horizontal e a paina para cima



Na Tabela 9 temos a média da capacitância dos ensaios de posicionamento. Média de todos os pontos.

Tabela 9 - Resumo dos ensaios de posicionamento: valor médio da capacitância

Capacitância Média	Capacitância Média
--------------------	--------------------

	Água Destilada	Água do mar natural	Ar
Posição 1	114,08 nF	5,56 nF	Esmalte 57,4255556 pF
Posição 2	185,23 nF	94,49 nF	Lixada com esmalte 34,8078571 pF
Posição 3	250,01 nF	10,61 μ F	Esmalte/ paina 123,987619 pF
Posição 4	29,02 nF	2,69 μ F	Lixada/ esmalte/ paina 92,2459524 pF
Posição 5	151,26 nF	9,03 μ F	

5.4 RESULTADOS AVALIAÇÃO DO SENSOR EM SOLUÇÕES COM ÓLEO EM ÁGUA

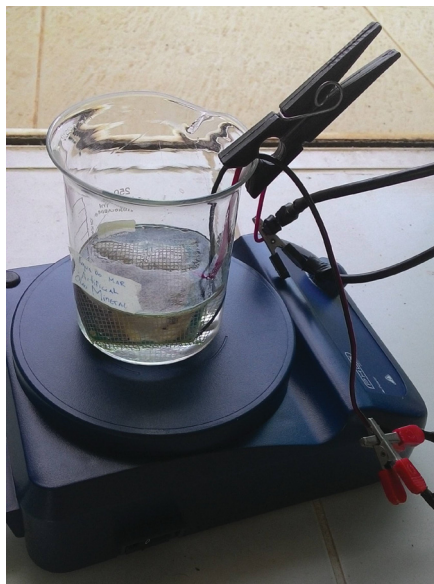
A partir dos resultados anteriores foi possível verificar a influência da posição do sensor em relação ao fluido analisado. Os ensaios com a placa na horizontal foram os mais estáveis, porém em ensaios preliminares de água e óleo, quando a paina está para baixo, foi verificado que a paina não entra em contato com o filme de óleo na superfície.

As placas do sensor utilizadas nos ensaios anteriores ficaram desgastadas, mesmo com a aplicação do verniz houve corrosão em alguns pontos e os cabos foram soldados várias vezes. Como para estes testes foi previsto o uso de petróleo e considerando que nos ensaios na vertical em meio dinâmico a placa utilizada (sem verniz), foi a mais desgastada, foram construídas 4 novas placas para realização destes ensaios. Assim, novas placas foram usadas com o mesmo *design* das anteriores, porém, com a diferença da presença da máscara (tinta verde) na superfície, sobre os eletrodos, com o intuito de reduzir o desgaste por corrosão. A tinta verde para máscara é um verniz, uma substância não condutiva usada para isolamento, desta forma protege as trilhas do circuito impresso nas placas.

Nos ensaios com agitação constante, houve dificuldade para que o sensor ficasse na mesma posição por isso se fez necessário utilizar um recurso alternativo para que o sistema do sensor continuasse submerso com a paina para cima de forma que a superfície da paina coincidissem com a superfície da solução. A Figura 56 mostra um ensaio com o sensor coplanar com paina, na posição horizontal com a paina para cima na solução água destilada e óleo vegetal com agitação. Foi

necessário utilizar um grampo para segurar o cabo e assim garantir a posição adequada.

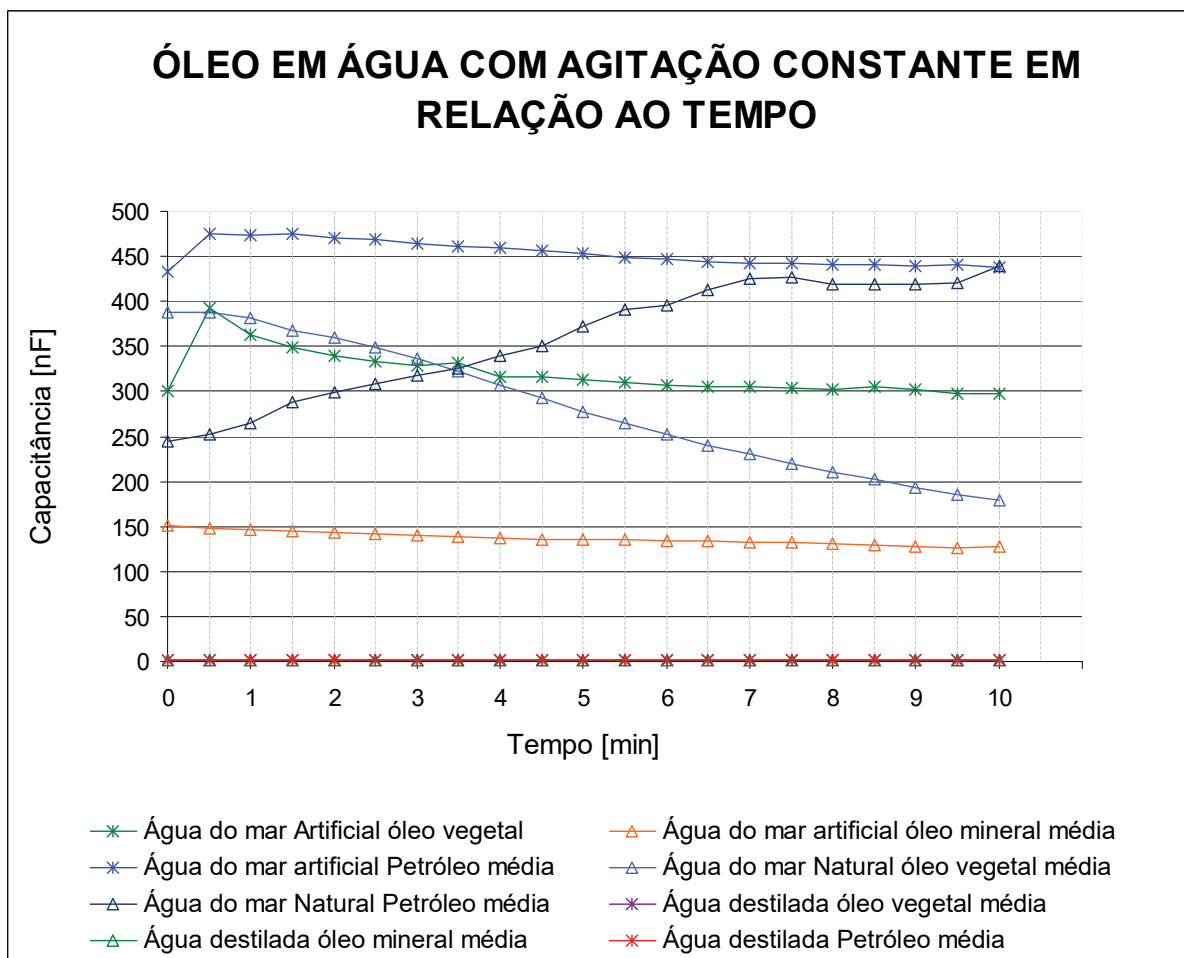
Figura 56 - Os cabos foram fixados temporariamente afim de evitar deslocamento do sensor



5.4.1 Óleo em água com agitação constante em relação ao tempo

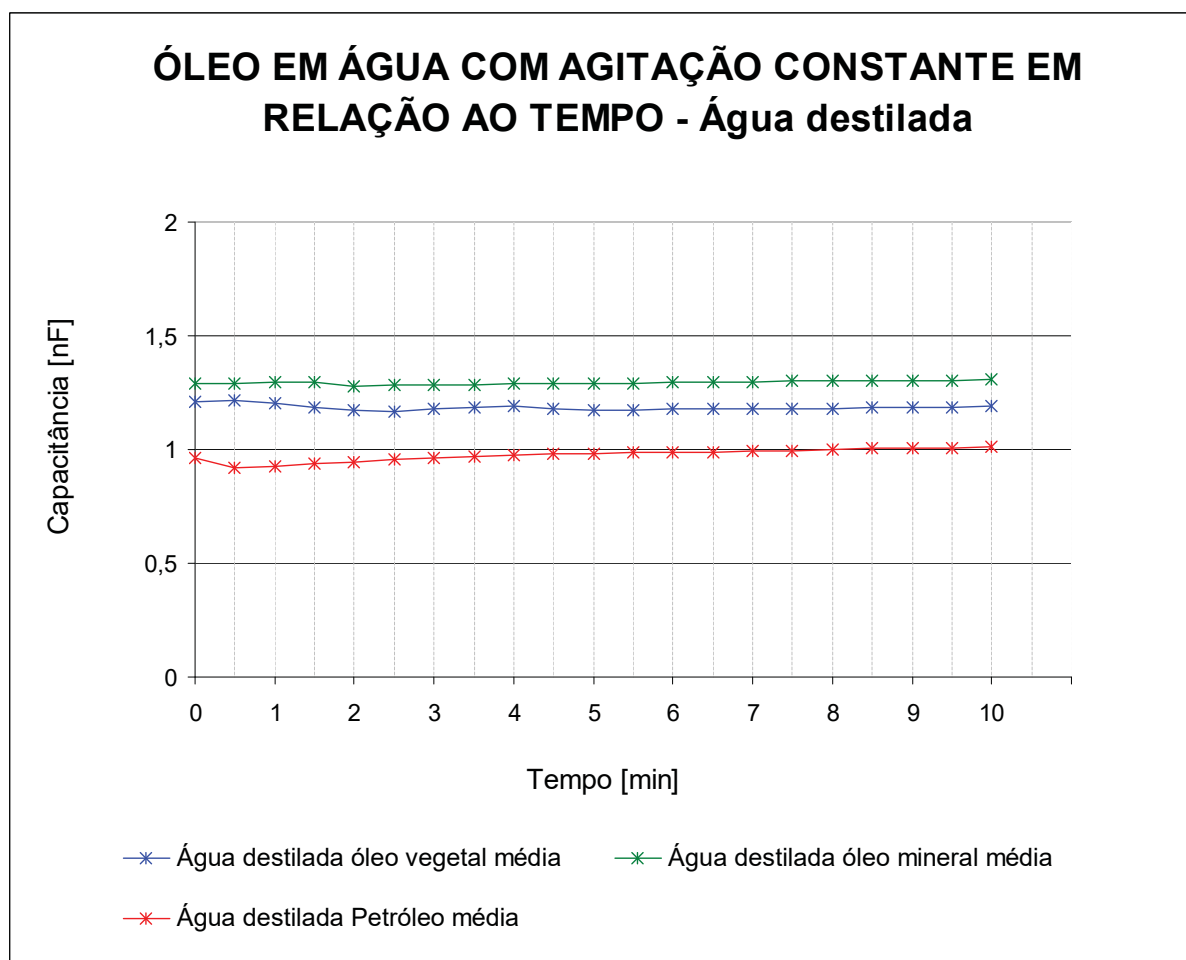
Na Figura 57 é possível observar os valores das médias das capacitâncias ao longo de 10 minutos em soluções de água com óleo em agitação constante. A concentração de óleo em cada ensaio foi a concentração limite conforme a legislação vigente no Brasil (50 mg/L para óleo vegetal e 20 mg/L para óleo mineral). Lembrando que a posição da placa com paina foi a posição horizontal com a paina para cima, em função dos resultados anteriores e para facilitar o contato do filme de óleo na superfície com a paina.

Figura 57 - Capacitância das soluções de água/óleo ao longo do tempo



Como os valores de leitura em água destilada ficaram em uma faixa muito inferior aos resultados em água do mar (próximos a 1 nF enquanto que em água do mar artificial com petróleo próximo a 150 nF), a Figura 58 mostra um gráfico só com os resultados obtidos com os ensaios com água destilada.

Figura 58 - Capacitância de água destilada com óleos ao longo do tempo

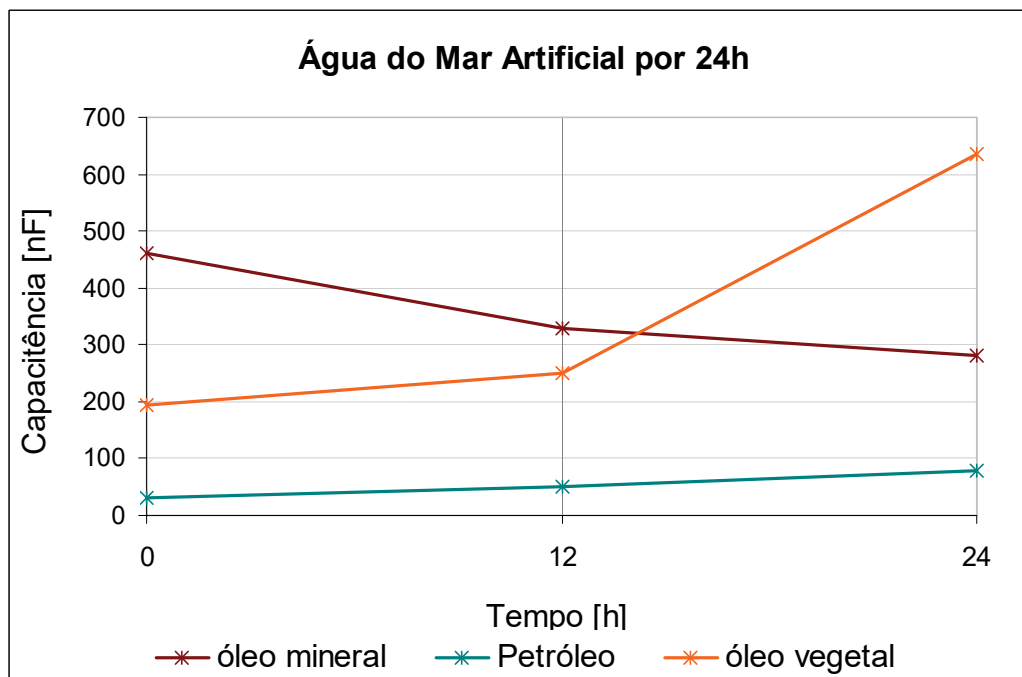


Em relação aos valores de capacitância para as soluções com óleo, para todos os óleos, não houve uma variação significativa em relação ao tempo como houve na água do mar.

5.4.2 Óleo em água por 24 horas

Na Figura 59 temos a representação das médias para a capacitância ao longo de 24 h com agitação do sistema água do mar artificial com óleo. Foram coletados dados em três momentos: hora zero (1 minuto após o início do ensaio), após 12 horas e após 24 h.

Figura 59 - Capacitância da solução de água do mar artificial com óleos por 24h

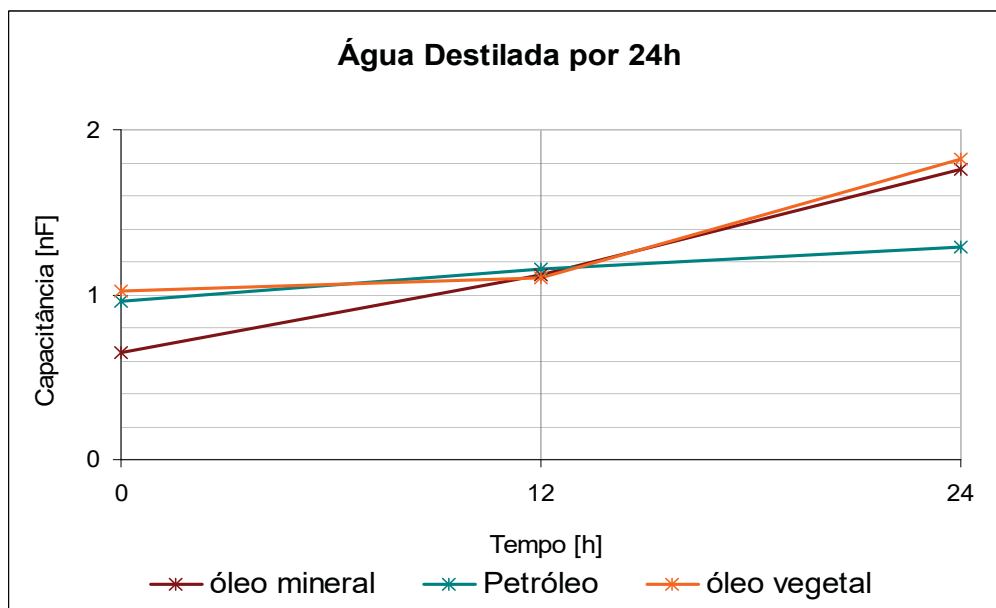


As soluções com petróleo foram as que apresentaram os valores mais baixos de capacitância e com menor variação ao longo do tempo, ainda assim apresentou uma curva crescente, o que indica que por 24 h em meio estático, não houve dessorção do petróleo pela paina. Os valores de capacitância também foram crescentes para o óleo vegetal em água do mar artificial durante as 24 h.

A queda dos valores da capacitância ao longo do tempo para a solução com óleo mineral, sugere uma dessorção mais rápida em relação aos outros óleos, nos casos de soluções com água do mar artificial.

Na Figura 60 temos a representação gráfica dos valores de capacitância da mistura de óleos em água destilada.

Figura 60 - Capacitância da solução de Água destilada com óleos por 24h



Como nos ensaios anteriores, a variação da capacitância dos óleos em água destilada permaneceu com valores próximos a 1nF.

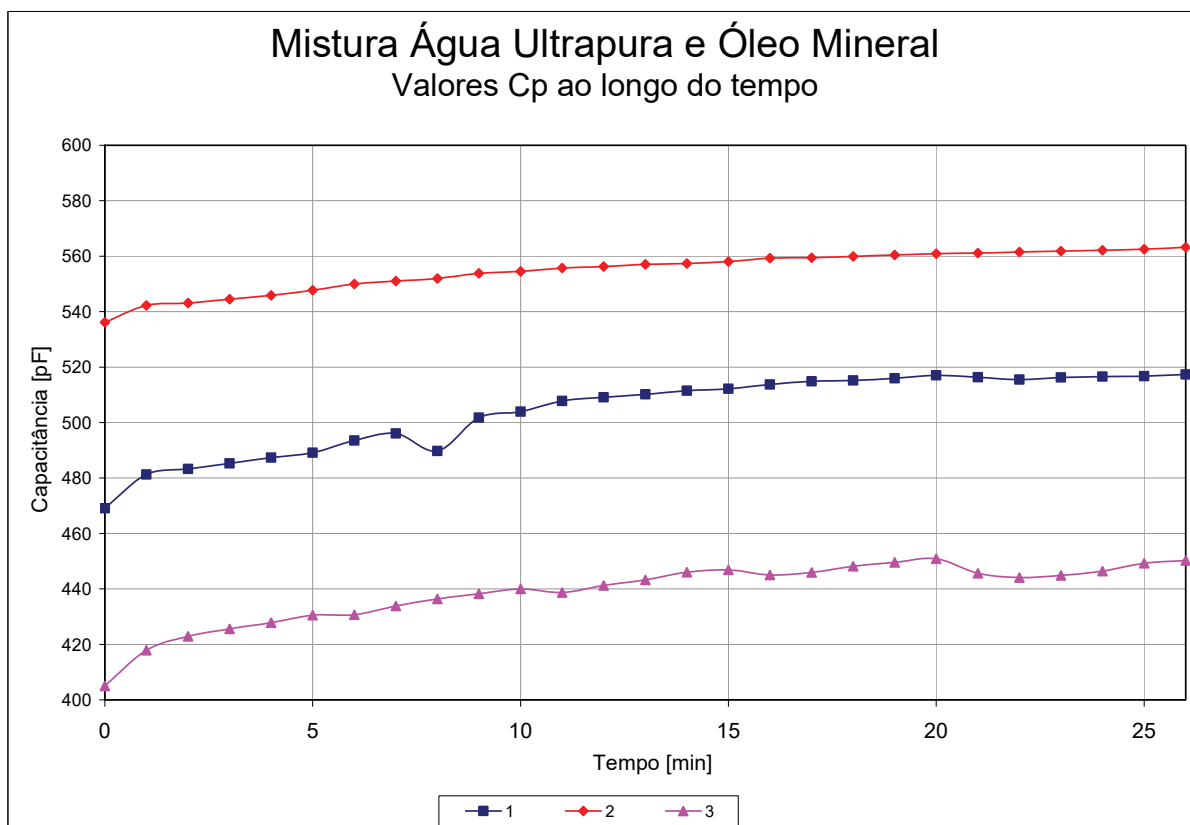
5.5 RESULTADOS SATURAÇÃO DO SENSOR

Foram realizados novos ensaios em triplicata, com acréscimo gradual de óleo para se verificar a variação da capacitância até a saturação. Nestes ensaios, foi utilizada nova versão da placa, isolada com verniz verde e fixada em bloco de acrílico a fim de minimizar a influência da proximidade da água no outro lado da face. A paina (*Chorisia speciosa*) apresentou uma capacidade média de sorção de óleo de 8,2 gramas de óleo por grama do sorvente, superando os outros materiais, inclusive os sorventes comerciais como a manta de polipropileno (6,1 g óleo/g sorvente) e a turfa com revestimento de algodão (4,0 g óleo/g sorvente) (BARA, 2011). Além disso, a capacidade de sorção da paina com o revestimento de algodão é 24 g de óleo/ g de sorvente e 32 g de óleo/g de sorvente. Esse valor de 32 g de óleo por g de sorvente se refere a paina revestida de algodão, o tule por ter resultados inferiores ao algodão nem foi testado com o recheio de paina (BONETTI, 2007).

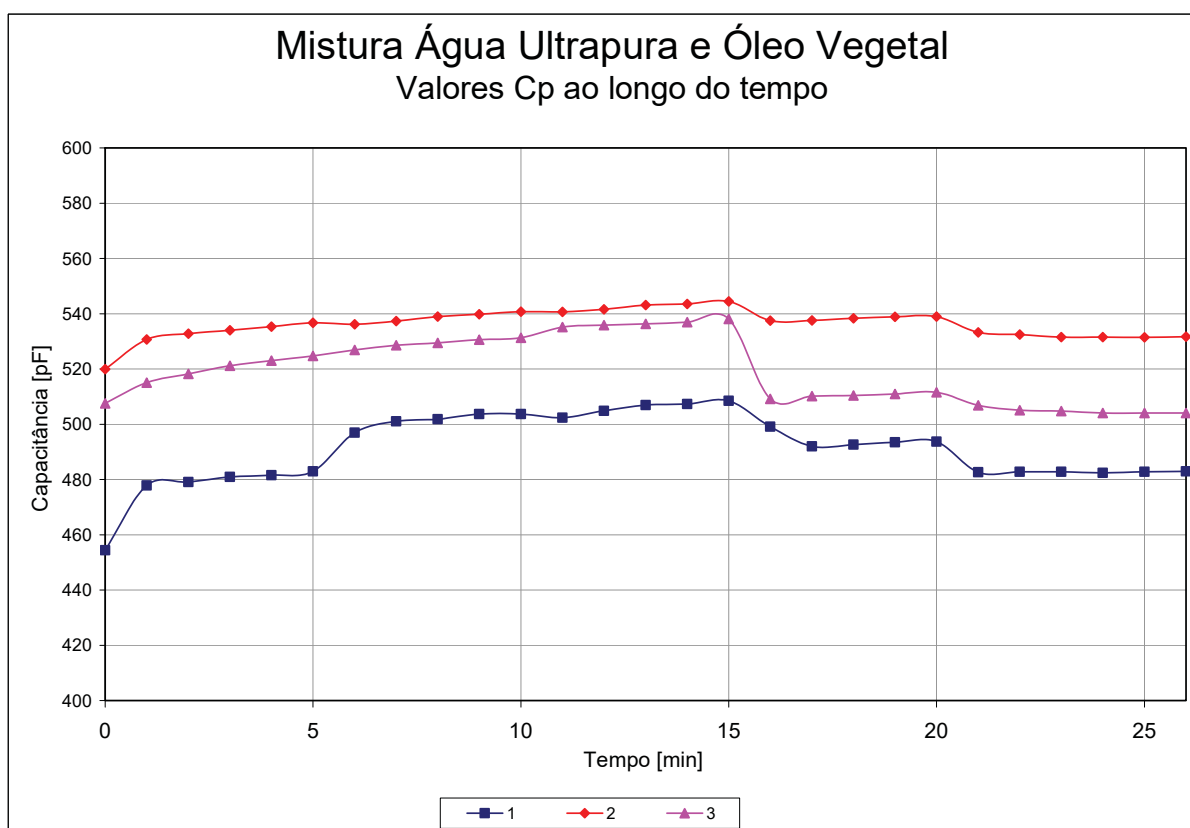
Como foi utilizado em cada ensaio a quantia de 0,15 g de paina, temos que esta paina revestida com tela polimérica, atingiria sua capacidade de sorção retenção máxima em 4,8 mg de óleo.

Nos ensaios com água ultrapura e óleo mineral houve acréscimo dos valores da capacitância ao longo do tempo conforme o aumento da quantidade de óleo (Figura 61).

Figura 61 - Resultado das leituras dos 3 ensaios realizados com água ultrapura e óleo mineral

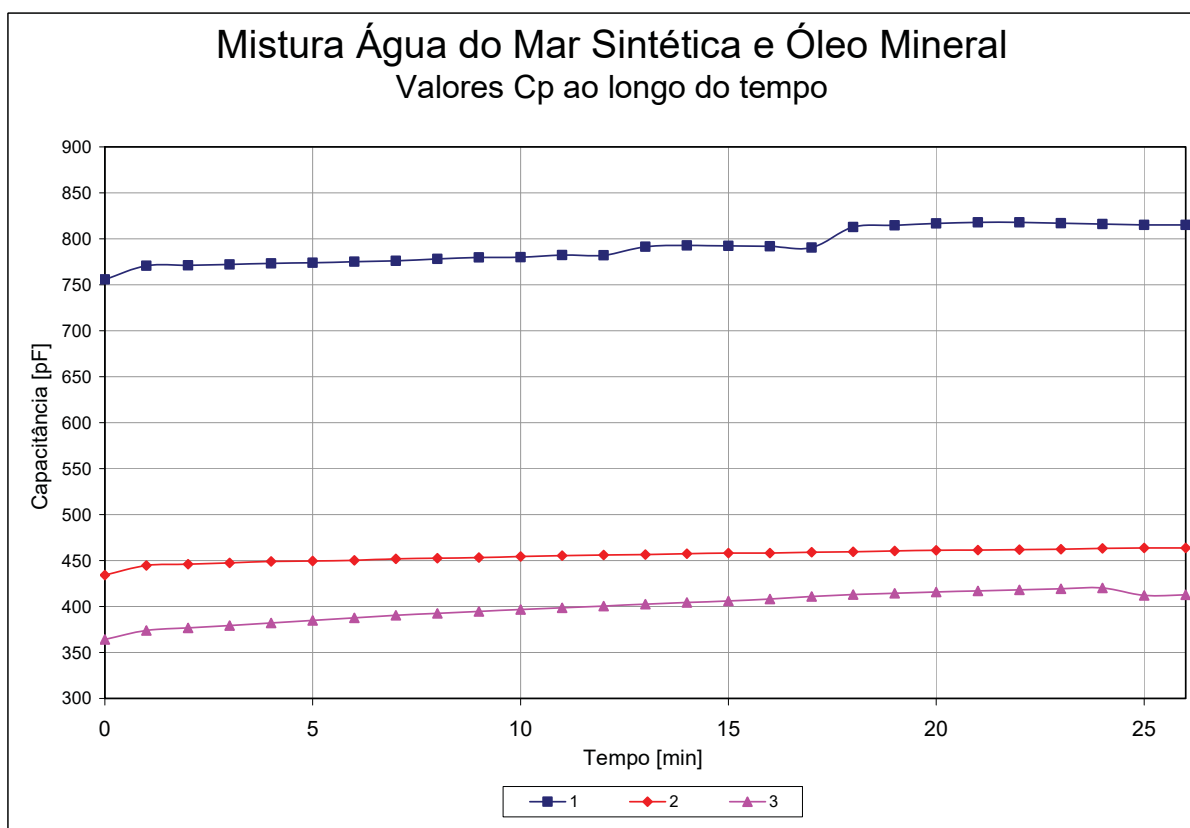


A Figura 62 mostra a evolução da capacitância a cada minuto para o sensor imerso em água ultrapura. No primeiro minuto foi adicionado 1 mg de óleo vegetal na superfície e esta adição se repetiu a cada 5 minutos (nos instantes 6, 11, 16 e 21 minutos). Observa-se aumento gradual da capacitância até a adição de 3 mg de óleo. Somente após estabilizada a posição da paina, é que quantidade maior de óleo pode ter expulsado um pouco da água e aumentado o valor medido da capacitância. A partir desse ponto se observa redução dos valores CP com adição de mais óleo. A redução da capacitância pode ser devido ao processo absorção de óleo pela paina que causa inicialmente uma tendência de flutuação do material. Dessa forma, um pouco mais de água pode preencher os espaços mais próximos dos contatos causando leitura da capacitância (Figura 62).

Figura 62 - Valores C_p dos 3 ensaios de água ultrapura e óleo vegetal

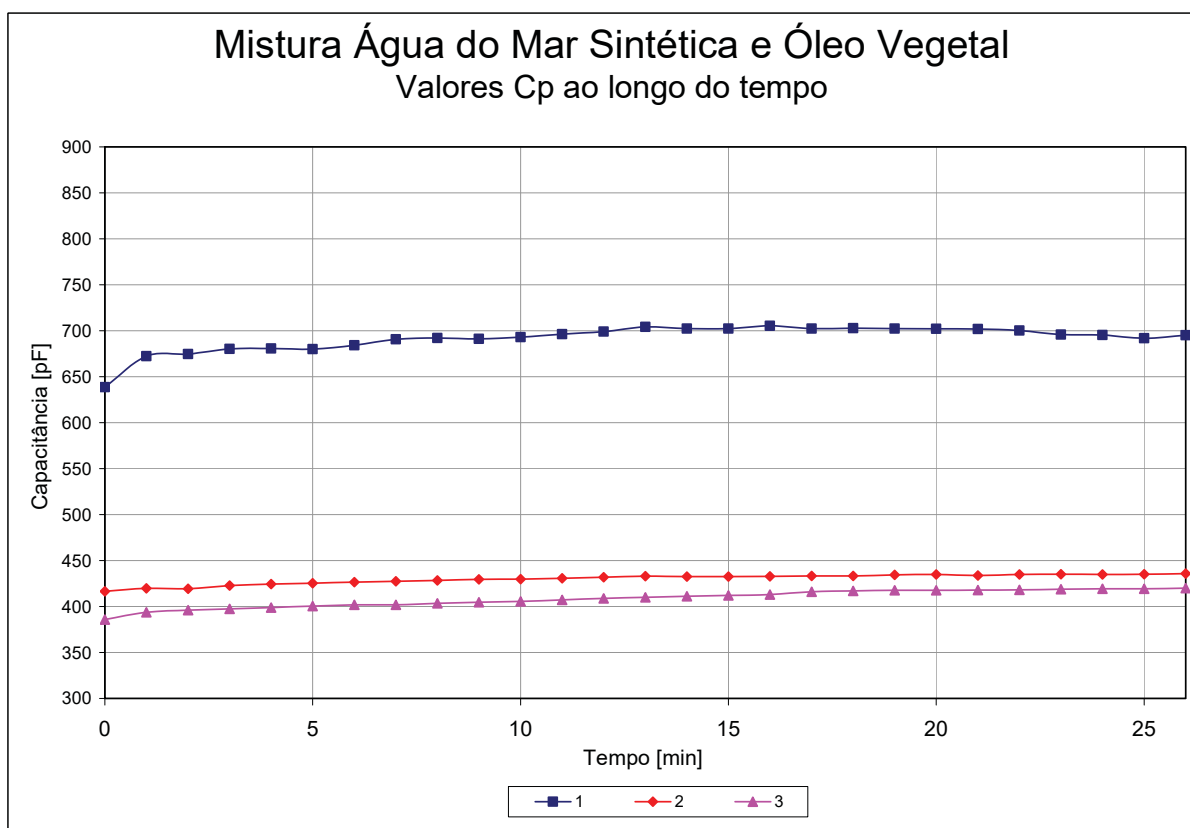
No ensaio com água do mar artificial, primeiramente observa-se que os valores de capacitância ficaram em faixa semelhante da de água ultrapura. Isto deve ser devido ao melhor isolamento elétrico dos contatos proporcionado pelo verniz e vedação das soldas com silicone. O comportamento geral foi semelhante aos anteriores (Figura 63).

Figura 63 - Valores de C_p dos ensaios de água do mar artificial e óleo mineral



O ensaio com óleo vegetal em água do mar também exibiu comportamento semelhante, ocorrendo em pontos distintos a inversão da tendência de aumento e diminuição da capacitância (Figura 64).

Figura 64 - Valores da capacitância na água do mar artificial com óleo vegetal



Observando os gráficos de saturação, pode-se ver que as medições seguem uma tendência aproximadamente parabólica, mas com valores de offset deslocados, especialmente no gráfico água ultrapura e óleo vegetal. E de forma mais sutil no restante dos gráficos.

Isso nos leva a concluir que para cada novo ensaio, faz-se necessário a calibração do valor zero do sensor, ou seja, é necessário definir o zero do sensor antes de realizar as medições.

Esse fenômeno se deve ao fato de que para cada medição utilizou-se o mesmo sensor e a cada nova medição, mesmo sendo aguardado um grande período de tempo e melhorando as condições de isolamento das soldas frias da placa impressa, os valores de capacitância não retornavam ao valor original, fato este que evidencia uma possível oxidação das partes expostas às misturas óleo / água. Observa-se que a forma das curvas é similar, porém deslocadas verticalmente, o que reitera a teoria do offset deslocado.

Outro fato que também provavelmente influenciou nas medições são as condições do ar (temperatura, pressão, UR, etc.). Temperatura influencia

diretamente na viscosidade e também na molhabilidade dos óleos, influenciando na absorção deste pela paina, e consequentemente influenciando nas leituras do sensor. Para minimizar esses efeitos, seria necessária uma pesquisa testando diferentes condições e diferentes misturas.

5.6 RESULTADOS ANÁLISE COM INFRAVERMELHO TOG/TPH

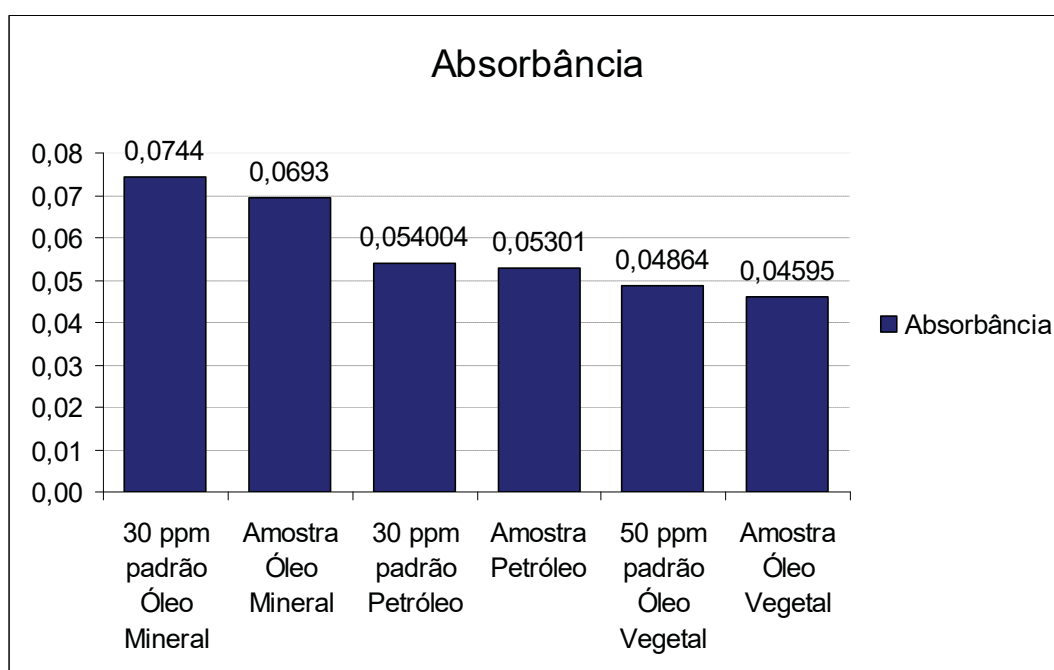
Neste ensaio as amostras de óleo utilizadas nos ensaios de água óleo foram verificadas no Analisador Wilks (o analisador Wilks só processa amostras de óleos) em triplicata, conforme resultados apresentados na Figura 65.

Para as amostras de óleo mineral em água destilada foi obtido 0,0693 de absorbância o que se aproxima do valor de 0,0744 de absorbância do padrão, que é o valor médio para 30 ppm.

Para as amostras de óleo vegetal foi obtido 0,04595 de absorbância, que se aproxima do valor de 0,04864 de absorbância do padrão, que é o valor médio para 50 ppm.

Para as amostras de Petróleo foi obtido 0,05301 de absorbância, que se aproxima do valor de 0,054004 de absorbância do padrão, que é o valor médio para 30 ppm.

Figura 65 - Absorbância das amostras comparada aos valores padrão



Assim, pode ser concluído que os valores obtidos nas leituras do sensor são bastante similares às leituras obtidas nos padrões do analisador.

6 CONCLUSÕES

Com o objetivo de criar um sensor que identificasse a presença de óleo em ambientes aquáticos, foram realizados ensaios testando a aplicabilidade da paina associada sensores capacitivos de placas paralelas, placa coplanar, em sistema estático e sistema dinâmico. Para avaliar a capacidade de detecção de óleo em água, foram utilizados nos ensaios água destilada, água ultrapura, água do mar natural, água do mar artificial, óleo vegetal, óleo mineral e petróleo. Foram coletados as leituras da capacitância utilizando o leitor LCR, para concentrações de óleo inferior, igual ou superior ao definido na legislação para descarte de óleo em efluentes. Além disso, foi analisada a saturação de óleo do sensor e os dados foram comparados com os resultados obtidos no analisador de óleos Infracal.

A hipótese inicial tratava de buscar uma forma de construir um mecanismo de identificação da presença de óleo em água, que utilizasse as características hidrofóbicas e oleofílicas da paina, contribuindo para uma futura aplicação no monitoramento de efluentes industriais e de derrames em ambientes aquáticos. Com os ensaios iniciais com as placas paralelas, foi possível perceber faixas de variação da capacitância conforme a presença de água, óleo ou água+óleo (variando o tipo de óleo). Porém, notou-se baixa estabilidade da medida devido a variação da distância entre as placas em função da mudança de volume da paina após absorver óleo. Para solucionar essas dificuldades, o sensor foi aperfeiçoado para uma placa única que continha os dois eletrodos no mesmo plano geométrico.

Na construção do sensor de placa coplanar, buscou-se um formato interdigital para aproveitar o máximo da área de um quadrado que pudesse ser inserido de várias formas (várias posições), para ensaios em um béquer de 250 mL. Isso foi associado a uma porção de fibra da paineira na forma livre, sem tratamento físico ou químico, para aproveitar a máxima capacidade de sorção/retenção de óleo. Pelas características físicas da paina foi necessário encontrar uma alternativa para mantê-la o mais próxima possível da placa, com o mínimo de interferência nos eletrodos ou na capacidade de sorção de óleo, com o uso de telas poliméricas.

Nos diversos ensaios de posicionamento da placa foi possível identificar qual a melhor posição da placa e da paina para facilitar absorção do óleo. Porém, ao longo dos ensaios, ocorreu corrosão de algumas placas e das conexões, acarretando variações dos valores medidos. Na busca para reduzir este efeitos

foram retirados os furos na placa e foi feita a aplicação de resina époxi sobre as conexões dos cabos. Mesmo com essas alterações, os resultados de leitura da capacitância apresentaram variação inversa ao esperado. Devido às características hidrofóbica e oleofílica da paina associada à hidrofobicidade do óleo e menor densidade do óleo, o sistema paina+óleo tende a exercer um movimento de flutuação. Ou seja, a paina+óleo tende a se distanciar dos eletrodos fazendo com que este espaço seja preenchido com água, que eleva o valor da medida por possuir constante dielétrica mais elevada. Para solucionar esta dificuldade, se faz necessário vislumbrar um aperfeiçoamento deste protótipo a fim de manter a proximidade da paina com os eletrodos, inclusive na presença de óleo.

Todos os ensaios foram realizados com novas amostras de fibra de paina (*Chorisia speciosa*), não houve um estudo de dessorção da paina para reuso da amostra. Assim, não é possível dizer se o sensor funcionaria da mesma forma se a paina não fosse substituída.

Os ensaios com óleo mineral e óleo vegetal, apresentaram menores desvios padrões em relação aos resultados com o petróleo. O fato dos óleos serem mais leves, refinados e com menor viscosidade em relação ao petróleo pode explicar esta diferença.

Para os fins a que se destinam essa tese, foi testada a funcionalidade do sensor em meio a águas oleosas, e para esse fim, o sensor apresenta uma variação na leitura de dados conforme a presença de óleo na água, seja da impedância do sensor, seja da capacitância segundo um modelo de circuito com resistor paralelo. A leitura dessa variação ocorre mesmo em situações de agitação do meio aquático. Também não depende de condições meteorológicas, como no caso dos sensores óticos ou no monitoramento via satélite. Além disso, é confeccionado com materiais de baixo custo. Todas essas características destacam este sensor quando comparado com mecanismos comerciais para detecção de óleo em água.

Foi demonstrado que a presença de óleo pode ser detectada com o uso da paina mas o tipo de arranjo do sensor deve ser aprimorado para permitir a sua aplicação prática no processo de absorção de óleo, com boa sensibilidade e repetibilidade.

6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Nos primeiros ensaios com água do mar (seja artificial ou natural) surgiu o problema com corrosão das placas, mesmo após o uso de verniz ocorreu degradação de algumas partes. Por isso, se faz necessário um estudo sobre tratamento superficial das placas para evitar danos por corrosão ao longo do tempo ou uso de materiais inoxidáveis.

Neste trabalho, a paina era substituída a cada novo experimento e para simular uma aplicação real, se faz necessário realizar ensaios para verificar a desdessorção da paina, os fatores que influenciam e quais as consequências associadas. Ensaio com duração superior a 24h podem facilitar a coleta desses dados.

É necessário realizar estudos para aperfeiçoar a identificação da proporção de óleo em água, o que poderá ser uma futura ferramenta para fiscalização de efluentes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGILENT. **4263B LCR Meter Operation Manual**. 2009. Disponível em: <<http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/04263-90050.pdf?id=1000002143-1:epsg:man>>. Acesso em: 30 mar. 2017.

ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da Chorisia speciosa e outras fibras vegetais como sorvente para o setor do Petróleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

ANNUNCIADO, T. R., FLORES-SAHAGUN, T. H. S., AMICO, S. C. **Um novo material sorvente para petróleo e derivados composto à base de fibra vegetal (Chorisia speciosa)**. 2005, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI05040965, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 15/09/2005; Concessão: 20/12/2016. Instituição(ões) financiadora(s): UFPR.

APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21 th ed., Washington, 2005.

A TRIBUNA. **Vazamento de óleo durante abastecimento de navio atinge canal do Porto**. Em 01 de agosto de 2016. Disponível em: <<http://www.atribuna.com.br/noticias/noticias-detalle/porto%26mar/vazamento-de-oleo-durante-abastecimento-de-navio-atinge-canal-do-porto-de-santos/?cHash=d0992d2f98dfe4d2545702e602aaec73/>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

AYUSO, S. **EUA elevam a multa recorde para BP pelo vazamento no golfo do México**. El País Internacional, Washington, 6 de outubro de 2015.

BARA, R. P., ANNUNCIADO, T. R., FLORES-SAHAGUN, T. H. S. **Evaluation of Natural sorbent materials for cleaning for oilywaters**. 1ºTMS/ABM International Material Congress, p. 4547-4555, 2010.

BARA, R. P. **Aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleos**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

BESSA, W. K. S. M. **Avaliação do método capacitivo de placas coplanares para determinação da umidade dos grãos de soja em movimento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

BONETTI, T. **Desenvolvimento de Sorvente Industrial Alternativo para o Combate de Derramamentos no Setor de Petróleo**. Trabalho de Graduação (Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

BRAGA, N. C. **Como Testar Eletrolíticos com um LCR Meter (INS164)**. Disponível em: <<http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/instrumentacao/107-testando-componentes/4201-ins164>>. Acesso em: 10 abr. 2017.

BRASIL. Lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000. Dispõe sobre a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e demais substâncias nocivas em águas brasileiras. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, Seção 1 - Edição Extra - 29 de abril de 2000, Página 1 (Publicação Original).

BRASIL. Decreto nº 4.136, de 20 de fevereiro de 2002. Dispõe sobre a especificação das sanções aplicáveis na Lei nº 9.966 de 28 de abril de 2000. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 21 fev. 2002. Seção 1, p. 2.

CAMPESTRE. **Óleos Animais**. Disponível em < <http://oleosanimais.com.br/>>. Acesso em: 26 out. 2016.

CARDOSO, L. C. PETRÓLEO: **Do poço ao posto**. Ed. Qualitymark, Rio de Janeiro, 2005.

CHEN, X., HAN, Y. F., REN, Y. Y., ZHANG, H. X., ZHANG, H., JIN, N. D. **Water holdup measurement of oil-water two-phase flow with low velocity using a coaxial capacitance sensor**. Experimental Thermal and Fluid Science, n.º 81, p. 244-255, 2017.

CONAMA. **Resolução 430 do CONAMA de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2011.

EBEL, I. **Petróleo vazado no Golfo do México em 2010 causa anomalias em peixes**. Deutsche Welle, de 25 de março de 2014. Disponível em: < <http://p.dw.com/p/1BVQu>> Acesso em: 10 jul. 2017.

ESALQ-USP. **Árvores úteis**. Trilhas da Esalq.. Disponível em: < <http://www.esalq.usp.br/trilhas/uteis/>>. Acesso em: 23 abr. 2017.

EXAME. **Petroperú bombeou petróleo sem permissão antes de vazamento**. 29 de junho de 2016. Disponível em: < <http://exame.abril.com.br/negocios/petroperu-bombeou-petroleo-sem-permissao-antes-de-vazamento>>. Acesso em: 9 dez. 2016.

FIB. Food Ingredients Brasil. **Dossiê óleos**. Revista-Fi, n.º 31, 2014. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/materias/416.pdf>> Acesso em: 9 dez. 2016.

FLORA, B. F. **Projeto de sensor para indústria**. Edição 1ª. Editora Appris. Curitiba, 2017

GARCÍA-BORBOROGLU, P., et al.. **Petroleum Pollution and Penguins: Marine Conservation Tools to Reduce the Problem**. In: Hofer, T.N. (ed.). Marine Pollution: New Research. Nova Science Publishers Inc. New York, USA, p. 339-356, 2008.

GREENPEACE. **Desastre no Golfo do México completa cinco anos**. Em 20 de abril de 2015. Disponível em: < <http://www.greenpeace.org/brasil/pt/Noticias/Pior-vazamento-de-petroleo-completacinco-anos/>>. Acesso em: 08 dez. 2016.

HALLIDAY, D.; RENICK, R.; WALTER, J. **Fundamentals of Physics**. Volume 3, Edição 9ª (Estendida). Hoboken, NJ, EUA: John Wiley & Sons, 2011.

HATCH COMPANY. **Sensor de monitoração contínua on-line de óleo em água FP 360 sc Hatch**. Colorado, EUA, 2013. Catálogo.

HOLZNER, S. **Física II para leigos**. Alta Books. Rio de Janeiro, 2012.

IBF Instituto Brasileiro de Florestas. Disponível em: <<http://ibflorestas.org.br/loja/semente-paineira-rosa.html>>. Acesso em: 28 nov. 2016.

ISTOÉ DINHEIRO. **Ibama multa Petrobras por derramamento de óleo em praias de Sergipe**. 18 nov. 2016. Disponível em: <<http://www.istoedinheiro.com.br/noticias/negocios/20161118/ibama-multa-petrobras-por-derramamento-oleo-praias-sergipe/433732>>. Acesso em: 9 dez. 2016.

JUNG, K. K., CHOI, D. H., JUNG, I. D., LEE, J. M., KO, J. S. **Capacitive micro-oil detector with a nanotextured superhydrophobic/superoleophilic surface**. Sensors and Actuators B, n.º 237, p. 974-983, 2016.

LONGO, J. P. N., WRASSE, A. N., SANTOS, E. N., SILVA, M. J., MORALES, R. E. M. **Sensor capacitivo interdigital para detecção de deposição de parafina em oleodutos**. XX Congresso Brasileiro de Automática, Belo Horizonte - MG, set. 2014.

MATOS, A. T. **Poluição ambiental: impactos no meio físico**. Viçosa: UFV, 2010.

MENDES, F. S. **Biomarcadores de petróleo no estudo ambiental dos sedimentos de fundo de um corpo lacustre**. RUNPETRO - Revista Eletrônica de Petróleo e Gás Universidade Potiguar. Ano 1, n.º1, abril, 2013.

MIRANDA, L. S., ANJOS, J. A. S. A., MOREIRA, I. T. A. **Evaluation of remediation technologies for coastal areas impacted by oil industry**. Revista Eletrônica de Energia, Salvador - BA, v. 4, n.º 1, p. 19-37, jan./dez. 2014.

MIZUGUCHI, J. **Sensores capacitivos por efeito do campo de borda aplicados à quantificação do molhamento foliar e da água presente no solo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de hidrocarbonetos no litoral do Paraná, através de análises de hpas e n-alcanos no sedimento e de alguns parâmetros abióticos na água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MOONKOO, K., SANG, H. H., JONGHO, W., YIM, U. H., JEE-HYUN, J., HA, S. Y., AN, J. G., JOO, C., KIM, E., HAN, G. M., BAEK, S., CHOI, H., SHIM, W. J. **Petroleum hydrocarbon contaminations in the intertidal seawater after the Hebei Spirit oil spill - Effect of tidal cycle on the TPH concentrations and the chromatographic characterization of seawater extracts**. Water Research, nov. 2012.

MORAIS, J. M. **Petróleo em águas profundas: Uma história tecnológica da Petrobrás na exploração e produção offshore**. IPEA. Brasília - DF, 2013.

NETO, V. M., KRAMAR, M. G., SOUZA, R. U. **Low cost capacimeter, metrological analysis**. 8th Brazilian Congress on Metrology, Bento Gonçalves - RS, 2015.

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration U.S. **Gulf oil spill**. Disponível em: <<http://www.noaa.gov/resource-collections/gulf-oil-spill>>. Acesso em: 23 abr. 2017.

NORMA ASTM D1141- 98. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water.

NOVAES, I., ESTÁCIO, V., ARAGÃO, K. **Mancha de óleo atinge 4,5 km da praia da Atalaia**. Infonet, 27 de maio de 2016. Disponível em: <<http://www.infonet.com.br/noticias/cidade//ler.asp?id=186929>>. Acesso em: 23 abr. 2016.

OLIVO, T. E. **Determinação da umidade da soja por medida capacitiva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

PETROBRAS. **Conheça as tecnologias de ponta que aceleram nossa produção**. 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/conheca-as-tecnologias-de-ponta-que-aceleram-nossa-producao.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

PICHORIM, S. F., MARCIS, V. A., LASKOSKI, G. T. **Humidity in sandy soil measured by passive, wireless, and resonant sensor with bifilar coil**. Journal of Physics: Conference Series. Volume 407, 2012.

PISANO, A., DOMINICIS, M., BIAMINO, W., BIGNAMI, F., GHERARDI, S., COLAO, F., COPPINI, G., MARULLO, S., SPROVIERI, M., TRIVERO, P., ZAMBIANCHI, E., SANTOLERI. **An oceanographic survey for oil spill monitoring and model forecasting validation using remote sensing and in situ data in the Mediterranean Sea**. Deep-Sea Research II, n.º 133, p. 132-145, 2016.

PORTAL BRASIL. **Governo lança plano para reduzir estragos causados por derramamento de óleo**. Em 05 de outubro de 2016. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2016/10/governo-lanca-plano-para-reduzir-estragos-causados-por-derramamento-de-oleo>>. Acesso em: 2 dez. 2016.

PÜTZ, K.; INGHAM, R.J.; SMITH, J.G. **Winter migration of Magellanic penguins (*Spheniscus magellanicus*) from the southernmost distributional range**. Marine Biology. Berlin, v. 152. p. 1227–1235, 2007.

REMY, A., GAY, M., GONTHIER, R. **Materiaux**. Editora Hemus, Suisse, 2002. pg. 372-381.

REYES, A. E. L. **Árvores úteis: Paineira**. Trilhas da Esalq. ESALQ-USP. Disponível em: <<http://www.esalq.usp.br/trilhas/uteis/ut07.php>>. Acesso em: 23 abr. 2017.

RUBIM, C. O descarte de efluentes líquidos industriais deve ser sempre tratado. Revista TAE: Tratamento de Água & Efluentes, fev. 2014.

SANTOS, G. J. **Sensor capacitivo inteligente para monitoramento de escoamentos bifásicos**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Setor de Tecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

SANTOS, J., SANTOS, L. P. **Avaliação de Fibras de Resíduos de Agave Azul como Material Sorvente para o Setor do Petróleo**. Relatório final de PIBIC. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.

SCHLIESS, G. **Deepwater Horizon, a catástrofe que não terminou**. Deutsche Welle de 20 de abril de 2015. Disponível em: <<http://p.dw.com/p/1FBM2>>. Acesso em: 20 set. 2017.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIE MLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6 ed., 1998.

SHELL. Disponível em: <<http://www.shell.com.br/motoristas/oleos-e-lubrificantes/lubrificantes-perguntas-frequentes.html>>. Acesso em: 20 out. 2016.

SHIGENAKA, G., HOFF, R. Z., YENDER, R. A., MEARNES, A. J. **Oil and Sea Turtles: Biology, Planning and Response**. NOAA'S National Ocean Service, Emergency Response Division, Florida Atlantic University, 2010.

SOARES, M. D. G. B. **O Petróleo e o Ensino da Química: um estudo interdisciplinar**. Monografia (Especialização em Educação) - Setor de Educação. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

SOLBERG, A. H. S. **Remote sensing of ocean oil-spill pollution**. IEEE, out. 2012.

SOUZA, D. M. **Acidente na Dutra provoca derramamento de óleo em afluente do Rio Paraíba**. O Globo, em 28 de setembro de 2016. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/rio/acidente-na-dutra-provoca-derramamento-de-oleo-em-afluente-do-rio-paraiba-20194473>>. Acesso em: 20 out. 2016.

SUSANNA, K. **Relatório da Adema comprova presença de óleo em mancha**. Infonet, em 31 de maio de 2016. Disponível em: <<http://www.infonet.com.br/noticias/cidade//ler.asp?id=187032>>. Acesso em: 10 set. 2016.

TAMAR. **Ceará, Sergipe e Bahia têm registros raros de tartarugas gigantes**. Em 21 de novembro de 2011. Disponível em: <http://www.tamar.org.br/noticia1.php?cod=308&fb_comment_id=10151035253800371_29326256#faad9d2fea58b8>. Acesso em: 6 nov. 2016.

TAMAR. **Ameaça de Extinção**. Disponível em: <<http://www.tamar.org.br/interna.php?cod=100>>. Acesso em: 6 nov. 2016.

TANOBE, V. O. A. **Desevolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo**. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, UFPR, 2007.

TECNOFLUID. **Detector flutuante de óleo em água.** Disponível em: <<http://www.tecnofluid.com.br/produto/detector-flutuante-de-oleo-em-agua>>. Acesso em: 10 nov. 2016.

TOMIYA, E. **A relevância de investir em reputação corporativa.** Revista Istoé Dinheiro, de 25 de outubro de 2017. Disponível em: <<https://www.istoedinheiro.com.br/a-relevancia-de-investir-em-reputacao-corporativa/>>. Acesso em: 10 nov. 2017.

TSENG, F. **Care of oiled seabird: a veterinary perspective.** In: OIL SPILL CONFERENCE. Washington, p.421-424, 1993.

VALENTINI, J. **Paina (Chorisia speciosa) para dar e vender.** Em 22 de agosto de 2012. Disponível em: <[http://www.deverdecasa.com/2012/08/paina_\(Chorisia_speciosa\)-para-dar-e-vender.ht mL](http://www.deverdecasa.com/2012/08/paina_(Chorisia_speciosa)-para-dar-e-vender.html)>. Acesso em: 6 nov. 2016.

VEGA GRIESHABER KG. **Flutuador para detecção de óleo/água: VEGACAP 63.** Schitach, Alemanha, 2010. Manual do Produto.

WANG, R., SHIN, C., KIM, D., RYU, M., PARK, J. **Adsorption of heavy metals and organic contaminants from aqueous stream with chemically enhanced kapok fibers.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016.

WEBER, G. H., LONGO, J. P. N., MURAKAMI, P. H. W. **Aplicação de sensores capacitivos para monitoramento da formação de parafina em oleodutos.** Monografia (Graduação em Engenharia Elétrica). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

WRASSE, A. N. **Sensor capacitivo para imageamento direto de escoamentos bifásicos.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Setor de Tecnologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

ZANETTE, J. **Identificação e caracterização de marcadores moleculares para estudos ecotoxicológicos em moluscos bivalves e peixes.** Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.